This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06907062 5

NEW YORK
PUBLIC
LIBRARY

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

NEW YORK PUBLIC LIBRARY

JAHRGANG 1866.

ZWEITER BAND.

LEIPZIG, 1866.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

95

ACHT UND NEUNZIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1866.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R L

Inhalt

des acht und neunzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Seite

I. Ueber die chemische Analyse der Ackererden. Von Prof. A. Müller 1

II. Der Stickstoffgehalt der Ackererden. Von Prof. A. Müller 12

III. Ueber die Bestimmung des Quarzgehaltes in Silicatgemengen. Von Prof. A. Müller 14

IV. Ueber hydrometallurgische Quecksilbergewinnung. Von Prof. Dr. Rud. Wagner 23

V. Ueber das Vorkommen des Indiums im sogenannten Ofenrauche der Zink-Röstöfen auf Juliushütte bei Goslar am Harze. Von Prof. Dr. Boettger 26

VI. Neues Verfahren, Zink auf *chemischem* Wege mit den brillantesten Farbenüberzügen zu versehen. Von Prof. Dr. Boettger 29

VII. Ueber das Hochätzen von Zink auf *galvanischem* Wege. Von Prof. Dr. Boettger 31

VIII. Verhalten der schwefligen Säure zu Iridiumoxydhydrat . . 32

IX. Ueber Alkoholate und Phosphate des Thalliums. Von Lamy 35

X. *Quantitative Bestimmung* von Schwefel, Phosphor und Halogenen *in organischen Substanzen* auf nassem Wege . . . 39

XI. Einige Abkömmlinge des Acetylens 8
XII. Die Bildung von Acetylen bei unvollständigen Verbrennungen 8
XIII. Ueber Allylenverbindungen 8
XIV. Beiträge zur Kenntniss des Allylens 8
XV. Ueber einen neuen Alkohol, in welchem der Kohlenstoff theilweise durch Silicium ersetzt ist. Von Friedel und Crafts 8
XVI. Abkömmlinge des Toluols 8
XVII. Notizen.
1. Methoxysalylsäure 8
2. Ueber Jodirung organischer Verbindungen 8
3. Salpetrige Säure aus Ammoniak 8
4. Volumetrische Bestimmung des Eisens im Blute 8
5. Ueber eine allgemeine Methode der Synthese flüchtiger Fettsäuren 8
6. Ueber die Cyansäure-Aether. Von Gal 8
7. Ueber eine Ausscheidung von zweifach traubensaurem Kali aus Rothwein 8

Zweites Heft.

XVIII. Beitrag zur näheren Kenntniss des Wasserstoff-Superoxydes. Von Prof. Dr. Schönbein 9
XIX. Ueber die Einwirkung des Platins, Rutheniums, Rhodiums und Iridiums auf das Chlorwasser, die wässerigen Lösungen der Hypochlorite, das Wasserstoffsuperoxyd und den ozonisirten Sauerstoff. Von Prof. Dr. Schönbein 9
XX. Ueber Synthesen des Guanidins. Von Prof. Dr. A. W. Hofmann 9
XXI. Ueber ein verbessertes Verfahren zur Darstellung des Diazo-Amidobenzols. Von C. A. Martius 9
XXII. Beziehungen des Isopropylalkohols zum Propylglykol und Glycerin 9
XXIII. Ueber das Benzylidenbromür und zwei davon derivirende Kohlenwasserstoffe. Von C. Michaelson und E. Lippmann 9
XXIV. Ueber einige Amide der Toluylreihe. Von Hugo Schiff

Seite

XXV. Schwefelhaltige Derivate des Toluols 108
XXVI. Ueber das Orcin 111
XXVII. Ueber Bromangelicasäure 113
XXVIII. Ueber Chinin und Chinidin 116
XXIX. Notizen.
1. Ueber die Färbung des Glases 121
2. Ueber die Bildung von Formamid aus ameisensauren und oxalsauren Salzen 123
3. Ueber das Siliciummethyl und die Kieselsäuremethyläther 124
4. Ueber eine neue Verbindung des Wassers mit kohlensaurem Kalk. Von J. Pelouze 125
5. Ueber das Färbende im Smaragd 126
6. Ueber Morindon 127
7. Malobiursäure, Abkömmling der Harnsäure 128

Drittes Heft.

XXX. Ueber Franklinit und Thomsonit. Von Fr. v. Kobell 129
XXXI. Ueber die Einwirkung von Manganhyperoxyd auf Kupferlösungen. Von Dr. Werner Schmid . . . 136
XXXII. Ueber Löslichkeitsverhältnisse isomorpher Salze und ihrer Gemische. Von Bergrath Karl Ritter von Hauer 137
XXXIII. Ueber den Dimorphismus der antimonigen und arsenigen Säure. Von H. Debray 151
XXXIV. Ueber die Krystallformen des Antimonoxyds und seine Verbindungen mit Natron 154
XXXV. Ueber die Chlorüre des Wolframs. Von H. Debray. 155
XXXVI. Ueber einige Harze. (Zersetzungsproducte derselben durch schmelzendes Kali.) Von H. Hlasiwetz und L. Barth 158
XXXVII. Versuche über Synthese zuckerähnlicher Körper . . 168
XXXVIII. Ueber Dichlorglycid und dessen Verwandlung in Allylen 175
XXXIX. Ueber Hydantoinsäure und Allantoin 178
XL. Cyanüre der aromatischen Aldehyde 180
XLI. Ueber die Borsäureäther 182
XLII. Ueber die Bromderivate des Benzols und seiner Homologen. Von A. Riche und P. Bérard 186

Seite

XLIII. Notizen.
1. Anwendung von Nitroprussidnatrium zur Erkennung von Schwefelalkalien in Mineralwässern 187
2. Analyse des Schwefelwassers von Fumades (source Thérèse) 189
3. Mineralwasser von Vergèze und Gase der Quelle „des Bouillants“ 190
4. Naphtenalkohol 191

Viertes Heft.

XLIV. Synthetische Untersuchungen über die Aether. Von E. Frankland und B. F. Duppa 193
XLV. Ueber einen Aether der Wolframsäure. Von Richard L. Maly 196
XLVI. Ueber schwefelhaltige Radicale. Von Aug. Cahours 199
XLVII. Destillationsproducte des milchsauren Kalks 203
XLVIII. Zersetzung des Sulfobenzids durch Phosphorchlorid . . 204
XLIX. Notiz über die Bestandtheile der Wurzelrinde des Apfelbaumes. Von Dr. Friedrich Rochleder 205
L. Notiz über die Blätter von Epacris. Von Dr. Friedrich Rochleder 208
LI. Ueber das Aloisol. Von Otto Rembold 210
LII. Notiz über die Einwirkung des Succinylchlorids auf Bittermandelöl. Von Otto Rembold 212
LIII. Ueber das Scoparin. Von H. Hlasiwetz 213
LIV. Ueber Reindarstellung des Jodkaliums und sein Verhalten zur Stärke 214
LV. Lösung einiger Metalloxyde in schmelzenden kaustischen Alkalien. Von Stan. Meunier 218
LVI. Neue Methode der quantitativen Analyse, anwendbar auf verschiedene Legirungen. Von B. Renault. 222
LVII. Ueber Calciumoxysulfür 224
LVIII. Ueber Laurit, ein neues Mineral aus Borneo 226
LIX. Notizen.
1. Ueber einen Diamant mit veränderlicher Farbe 228
2. Ueber das Curarin, den giftigen Bestandtheil des Curare . 228
3. Ueber verglaste Photographien 231

Seite

4. Gleichzeitige Einwirkung von Licht und von Sauerstoffsalzen auf das violette Silberchlorür, ein Mittel für die Photographie, die natürlichen Farben auf Papier zu erhalten . . . 233
5. Ueber ammoniakalische Kupfercyanürverbindungen . . . 234
6. Verbindungen des Selens mit Zinn 236
7. Ueber Magnesium 237
8. Das Lösungsvermögen des Schwefelkohlenstoffs 238
9. Schwefelkalium-Schwefelquecksilber 238
10. Einwirkung der Salpetersäure und salpetrigen Säure auf Sulfocyanide 239
11. Neue Entstehungsweise organo-metallischer Verbindungen 240
12. Ueber die Bildung der mineralischen Kohlenwasserstoffe . 240
13. Ein neues Acetylradical 241
14. Ueber pikrinsauren Aether 241
15. Oxypikrinäther (Styphninäther) 242
16. Ueber Amylverbindungen aus dem Steinöl 242
17. Eigenschaften des essigsauren Natrons 243
18. Ueber die Perjodide organischer Basen 245
19. Ueber die Chlor- und Brom-Substitute des Anilins . . . 245
20. Ueber das Chlorophyll. Von E. Fremy 246
21. Ueber das Goëmin, eine neutrale Substanz aus dem Seetang (Fucus crispus) 249
22. Wirkung der Wärme auf Eisenoxydhydrat unter Wasser . 250
23. Analyse des Ostseewassers aus dem grossen Sunde zwischen den Inseln Oesel und Moon. Von Dr. Arthur Ferdinand Baron Sass 251
24. Woodwartit, ein neues Mineral aus Cornwall 251
25. Ueber Azodinaphthyldiamin 252
26. Ueber die Bildung der Trithionsäure durch freiwillige Reduction des sauren schwefligsauren Kalis. Von C. Saintpierre 254
27. Chenevixit 256

Fünftes Heft.

Seite

LX. Mittheilungen von C. F. Schönbein.
5. Ueber die bei der langsamen Oxydation organischer Materien stattfindende Bildung des Wasserstoffsuperoxyds 257
6. Ueber das Auftreten thätigen Sauerstoffs bei der langsamen Oxydation verdampfbarer organischer Materien 280
LXI. Ueber Sauerstoff und Wasserstoffsuperoxyd. Von A. Baudrimont 283
LXII. Ueber die flüchtigen Kohlenwasserstoffe 284
LXIII. Wirkung der Wärme auf einige Kohlenwasserstoffe. Von Berthelot 287
LXIV. Neue Kohlenwasserstoffe aus dem Kohlentheer . . . 292
LXV. Ueber die Chlorderivate des Benzols. Von E. Jungfleisch 293
LXVI. Einige Derivate des Toluidins. Von P. Jaillard . . 296
LXVII. Ueber eine neue Klasse organischer Metall-Verbindungen. Von Berthelot 298
LXVIII. Eine neue Klasse zusammengesetzter Harnstoffe . . . 302
LXIX. Ueber die Thymotinsäure und das Thymotid 304
LXX. Ersetzung des Wasserstoffs durch Stickstoff in organischen Verbindungen 310
LXXI. Ueber Benzylidenbromid und zwei Kohlenwasserstoffe daraus 313
LXXII. Einige Thialdinsalze 315
LXXIII. Zur Kenntniss der Brenzschleimsäure 317
LXXIV. Notizen.
1. Zur Bestimmung des Paraffingehaltes von Wachs . . . 319
2. Platinplattirte Schalen für chemische Laboratorien . . . 320

Sechstes Heft.

LXXV. Analyse der Trinkquelle zu Driburg, der Herster Mineralquelle sowie des zu Bädern benutzten Satzer Schwefelschlammes. Von R. Fresenius 321
LXXVI. Ueber Sauerstoffdarstellung. Von Dr. Cl. Winkler . 340

Seite

LXXVII. Verfahren zur Reinigung von Graphit. Von Dr. Cl. Winkler 343

LXXVIII. Ueber Indiumgewinnung. Von Dr. Cl. Winkler . 344

LXXIX. Ueber Chromcyanverbindungen 346

LXXX. Ueber das Lycin, ein neues Alkaloid 347

LXXXI. Addition des Wasserstoffs zu Acroleïn 349

LXXXII. Einige Abkömmlinge des Indigblaus 352

LXXXIII. Ueber das Resorcin. Von G. Malin 355

LXXXIV. Ueber die Einwirkung des Zinkäthyls auf Schwefelkohlenstoff. Von A. Graf Grabowski 361

LXXXV. Zur Kenntniss der Kobaltipentaminsulfate. Von C. D. Braun 370

LXXXVI. Notizen.

1. Vorkommen von Quercetin in Calluna vulgaris Salisb. Von Dr. Fr. Rochleder 379
2. Ueber den Gehalt altägyptischer Ziegel an organischen Körpern 380
3. Aequivalente von Kobalt und Nickel 381
4. Neue Bestandtheile des Weins 382
5. Ueber den Milch- und Essigsäuregehalt des Bieres . . 382
6. Verkauf von Indium 384

Siebentes und achtes Heft.

LXXXVII. Ueber die basisch essigsauren und basisch salpetersauren Salze des Bleioxyds. Von Dr. Julius Löwe 385

LXXXVIII. Ueber die Phosphornebel Von Dr. Werner Schmid 414

LXXXIX. Ueber die Gase, welche durch Erhitzen von trockenen Körpern entfernt werden können. Von Dr. E. Blumtritt 418

XC. Ueber die Bestimmung der von festen Körpern absorbirten Gasarten. Von Prof. Dr. E. Reichardt in Jena 458

XCI. Ueber den Kobalt- und Nickelgehalt des Eisens. Von H. Weiske, Stud. chem. 479

XCII. Einwirkung der Alkohole auf Dreifachchlorphosphor. Von Nikolaus Menschutkin 485

Seite

XCIII. Beobachtungen über Benzoin. Von N. Zinin 495

XCIV. Ueber die Isomerie in der Allylreihe 499

XCV. Ueber einige Derivate der Formobenzoësäure. Von A. Naquet und W. Louguinine 501

XCVI. Ueber die Amine des Benzalkohols. Von Cannizzaro 504

XCVII. Notizen.

1. Adamin 508

2. Ein vorzüglicher Entwickler in der Photographie 508

I.

Ueber die chemische Analyse der Ackererden.

Von

Prof. A. Müller.

Bis vor nicht zu langer Zeit schmeichelte man sich, aus der elementaren Zusammensetzung der Ackererde einen sichern Schluss auf die jeweilige Fruchtbarkeit derselben ziehen zu können. Diese Hoffnung zwar ist durch einen ungeheuren Aufwand von Kraft als trügerisch erkannt worden, aber für die Zukunft vollständig von der Analyse der Ackererde abzusehen, würde nichts anderes gewesen sein, als das Kind mit dem Bade ausschütten. Wenn auch die chemische Analyse allein nie im Stande sein wird, dem früheren übergrossen Vertrauen gerecht zu werden, so ist doch sicher, dass sie immer die entscheidendste Stimme bei Beurtheilung der Ackererde haben wird, vorausgesetzt, dass die Methode nicht auf dem früheren Standpunkt verharrt, sondern sich lebensfrisch entwickelt. Die Analyse der Ackererde unterscheidet sich von der gewöhnlichen technischen in erster Linie dadurch, dass sie es weniger mit der Bestimmung der Hauptbestandtheile zu thun hat, als vielmehr mit derjenigen der in kleinster Menge vorhandenen Stoffe und Verbindungen. Die Gesammtmenge der in einer reichen Ernte enthaltenen Mineralstoffe beträgt nicht $^1/_{1000}$ p.C. der von der Wurzel durchzogenen Erde! Dazu kommt als fernere Schwierigkeit, dass fast alle für Pflanzenwachsthum nöthigen Mineralstoffe nur in gewissen kaum noch gekannten Verbindungszuständen wirksam sind, dass aber die unwirksamen, also die mehr oder minder gleichgültigen Verbindungen, in quantitativer Hinsicht die ersteren um das Hundert- und Tausendfache übertreffen.

Die wichtigsten Aufgaben der Bodenchemie sind gegenwärtig: *theils Studium der* näheren und nächsten Boden-

bestandtheile, theils Aufsuchung von Methoden, nach welchen geringe Gehalte in möglichst einfacher Weise quantitativ genau bestimmt werden können.

Eine Kenntniss der entfernteren und entferntesten (Elementar-) Bestandtheile ist von directem Nutzen nur in den extremen Fällen eines ungewöhnlich hohen oder ungewöhnlich niedrigen Gehalts, z. B. von Schwefelsäure für das eine, von Kalk für das andere Extrem. Dagegen ist die Elementarzusammensetzung indirect von hoher Bedeutung für die landwirthschaftlich äusserst wichtige geognostische Beurtheilung der losen Erdgebilde, dann aber ist die Analyse des Untergrundes in verschiedener Tiefe bis zum festen Felsgerippe wichtiger, als die der Ackerkrume, dieses durch Atmosphärilien, Pflanzen- und Thierleben und menschliche Thätigkeit vielveränderten Products einstmaligen Untergrundes!

Seit Anfang des gegenwärtigen Decenniums habe ich, so weit möglich, zur Lösung obiger Aufgaben der Bodenanalyse beizutragen mich bemüht und erlaube mir im Nachfolgenden einige Mittheilungen hierüber zu machen.

Probenahme.

Wie bereits vielfach hervorgehoben, kann man nicht genug Sorgfalt anwenden, um für die Untersuchung von Ackerkrume eine wirkliche Mittelprobe zu erhalten; dasselbe gilt für Untergrund, der durch Verwitterung unterliegenden Gesteins (nach Fallon Grundschutt) entstanden ist.

Einfacher gestaltet sich die Probenahme bei sedimentären Ablagerungen (Fluthschutt) mit deutlicher Schichtung; sie pflegen innerhalb der verschiedenen Schichten sehr homogen zu sein. Um so wichtiger ist die genaue geognostische Untersuchung der Schichtung. — Gegenstand der chemischen Untersuchung sollen nur feinerdige oder feinsandige Proben sein, deren kieselige Gemengtheile (also nicht Humustheilchen, Muschelschalen und Stoffe organischen Ursprungs) durch ein Sieb von 0,2—0,3 Mm. weiten Oeffnungen getrieben werden können. Die gröberen Gemengtheile werden mineralogisch bestimmt, sie haben weniger Interesse für die Ernährung der Pflanzen, als für die geognostische Beurtheilung des Bodens.

Unter Umständen ist es wünschenswerth, dass auch die sogenannte „Feinerde" mechanisch weiter gesichtet werde, und gesondert zur chemischen Analyse gelange.

Statt Siebung ist hier Schlämmung zu wählen; ich hoffe bald im Stande zu sein, eine Schlämmungsmethode mitzutheilen, durch welche die Gemengtheile der Feinerde nach ihrer verschiedenen Fallgeschwindigkeit in Wasser, nach Millimeter in der Minute, ähnlich geschieden werden, als Gemenge flüchtiger Verbindungen nach ihren Siedepunkten.

Gehalt an hygroskopischem und hydratischem Wasser, sowie an verbrennlicher Substanz.

Den Gewichtsverlust, welche eine in trockener Wohnstube bis zur Gewichtsconstanz verwahrte Erdprobe bei 100—110° erleidet, berechnet man als „hygroskopisches Wasser"; den darauf eintretenden Glühverlust als „Hydratwasser (hauptsächlich nur bei Thon von einiger Bedeutung) und organische Substanz." Eine *genaue* Bestimmung des Wassers und der organischen Substanz ist zur Zeit nicht möglich, auch bei Berücksichtigung des Kohlensäuregehalts *).

Der *Kohlenstoffgehalt* wird durch Verbrennung auf trockenem oder nassem Wege bestimmt. Ich muss jedoch bemerken, dass mir die Brunner'sche Methode bei Gottländischer Torferde niedrigere Werthe gegeben hat, als Analyse auf trocknem Wege.

Einer näheren Bestimmung der verschiedenen Humussäuren u. s. w. kann ich eine Bedeutung nicht beilegen, so lange diese Körper nicht besser studirt sind. Gegenwärtig genügt es, sich eine Anschauung von dem Grade der Verwesung und deren Art nach der Beschaffenheit der Fundstelle zu verschaffen.

Den *Stickstoffgehalt* bestimme ich, indem ich, je nach grösserem oder geringerem Humusgehalt, bis zu 10 Grm. Erde

*) Die durch Glühen ausgetriebene Kohlensäure lässt sich nur ausnahmsweise durch Behandlung der Erdprobe mit kohlensaurem Ammoniak vollständig ersetzen; wenn es sich um Genauigkeit in diesem Punkte handelt, muss man den etwaigen Rückhalt an Kohlensäure direct bestimmen und danach Correction anbringen.

gemischt mit der gleichen oder halben Menge Alkalihydrat und eingeschaltet zwischen Natronkalk in einem gewöhnlichen Verbrennungsrohr mit vorgeschlagener titrirter Schwefelsäure, verbrenne. Man umgeht durch die Mischung mit Alkalihydrat die Anwendung unbequem langer Röhren.

Der Gehalt an Kohlensäure, gewöhnlich mit Kalk verbunden, wird, wenn er so bedeutend ist, dass man ihn durch Gasentwicklung bei Uebergiessung mit Salzsäure erkennt, in einem der bekannten Kohlensäureapparate ermittelt. Kleinere Mengen, unter $^1/_2$ p.C., lassen sich, nach dem Schlösing'schen Princip der Ammoniakanalyse, mittelst titrirter Barytlösung bestimmen, wie ich dies früher (Zeitschrift für analyt. Chemie I. 147) beschrieben habe.

Der Gehalt an Eisenoxydul und -oxydhydrat (Ocher) lässt sich qualitativ und annähernd quantitativ durch Seignettesalzlösung*) bestimmen. Eine gemischte Lösung von Ammontartrat und -oxalat für diesen Zweck anzuwenden, halte ich nicht für angemessen, indem solche Lösungen beim Erhitzen gar leicht als verdünnte Säuren wirken und Thonerde aus leicht zersetzbaren Zeolithsilicaten ausziehen. Krystallinisch gewordenes Eisenoxydhydrat löst sich nicht oder nur wenig in Seignettesalz (und Essigsäure); ebenso verhalten sich verschiedene Humate. Die Gegenwart von freiem Eisenoxydhydrat verräth sich durch ochergelbe oder -braune Farbe, wenn diese nicht durch Humussubstanz verdeckt wird. Die oft ganz bedeutende Eisenoxydmenge (bis 8 p.C.) welche durch Säuren aus weissen oder grauen Erdproben ausgezogen wird, stammt aus zersetztem Silicat.

Thonerdehydrat verhält sich ähnlich dem Eisenoxydhydrat, scheint aber nur ganz ausnahmsweise im Erdboden vorzukommen.

Die Gegenwart des *wasserfreien Eisenoxyds* wird an der eigenthümlichen rothen („Röthel-") Farbe erkannt, dasselbe löst sich in Schwefel- (und Salpeter-) Säure noch nicht bei einer Temperatur, bei welcher die zeolithischen Eisenoxyd-

*) Vergl. „die landwirthsch. Versuchsstationen" 4, 226 ff.

silicate der Bodenarten zersetzt werden, und kann darauf mit Salzsäure ausgezogen werden.

Die verschiedenen Zustände, in welchen der Eisengehalt der Bodenarten auftritt, bedürfen weiterer Untersuchung, vielleicht erweist sich Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium als nützliches Reagens.

Gehalt an löslicher freier Kieselsäure beruht in der Regel auf Beimischung sogenannter Kieselpanzer, ausnahmsweise auf Gegenwart von Flintenstein, Achat u. s. w. Die ersteren sind leicht durch das Mikroskop wahrzunehmen. Eine genaue quantitative Bestimmung ist zur Zeit wohl nicht möglich. Annähernd findet man den Gehalt durch Auskochen mit *reiner* Soda und Abscheidung der gelösten Kieselsäure aus dieser in bekannter Weise. Hierauf bezügliche Versuche haben mir (1862) gezeigt, dass Soda nicht blos Kieselsäure, sondern auch alle übrigen Bestandtheile der Erdprobe mehr oder weniger löst, also wahrscheinlich zersetzend auf zeolithische Silicate einwirkt. Umgekehrt bindet sowohl Eisenoxyd- als Thonerde-Hydrat Kieselsäure, wenn sie mit Soda gekocht werden. Aus (gelind) geglühten thonigen Bodenproben wird durch Soda weniger Kieselsäure ausgezogen, als aus frischen.

Der Gehalt an Phosphorsäure, welcher höchst selten 0,2 p.C. übersteigt, kann zur Zeit kaum anders als mit Hülfe von Molybdänsäure bestimmt werden (E. Wolff); es scheint doch, als ob man durch Zusatz von Eisenalaun und Ammonsulfat zu schwefelsaurer Lösung die Thonerde ganz und dann einen grossen Theil des Eisenoxyds auskrystallisiren lassen und die Phosphorsäure in der Mutterlauge zu bequemerer Bestimmungsweise ansammeln könne.

In welchem Zustande die Phosphorsäure vorkommt, weiss man noch nicht.

Gehalt an Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure. Die quantitative Bestimmung bereitet nur wegen des meist sehr niedrigen Procentsatzes einige Schwierigkeit; sie hat ein höheres Interesse nur dann, wenn diese der Absorption nicht unterworfenen, sondern frei circulirenden, zum Theil leicht veränderlichen Säuren ungewöhnlich reichlich auftreten.

Ammoniak ist nach W. Knop's gründlichen Unter-

suchungen nur als ganz exceptioneller Bodenbestandtheil anzusehen.

Die zeolithischen Bestandtheile des Bodens. Eine frische (nicht geglühte) Probe, ca. 5 Grm., wird in einer bedeckten Meissner-Porzellanschale mit 30—40 C.C. concentrirter Salzsäure, mit schliesslichem Zusatz von ca. 5 C.C. Salpetersäure, unter zeitweiligem Umrühren digerirt und allmählich zur Trockne gebracht. Nach scharfer Austrocknung bei wenig über 100° (im Warmluftofen) befeuchtet man mit Salzsäure, löst in Wasser und verfährt bei *kalkarmen Erden* nach folgendem Schema, p. 7.

Bemerkungen zu vorstehendem Schema.

Bei hohem Humusgehalt der Erdprobe verdampft man mit reichlicherem Zusatz von Salpetersäure. Eine wiederholte Digestion mit Säure bringt immer auf's Neue etwas in Lösung, aber in rasch abnehmender Menge, so dass man die Erdprobe nach einer gehörigen Digestion als an Zeolithen erschöpft ansehen darf. Frische Erdproben, wenn frei von wasserfreiem Eisenoxyd, pflegen von Salpetersäure eben so gut als von Salzsäure extrahirt zu werden, desgleichen von Schwefelsäurehydrat, wenn solches in der Erdprobe gleicher Menge bei ungefähr 100° während 2—3 Stunden einwirkt.

Geglühte Erdproben zeigen eine oft sehr abweichende Löslichkeit in Säuren. Vorsichtige Fällung der sauren Lösung mit Verkochen des Ammoniaküberschusses (nach Rou) giebt recht reine Niederschläge, doch ziehe ich vor, den erhaltenen Niederschlag wieder (in Salz- oder Salpetersäure) aufzulösen und abermals zu fällen. Das Filtrat einer dritten Fällung enthält nur Spuren von feuerfesten Stoffen.

Zur Verdampfung der Filtrate und Verglühung der Ammoniaksalze ist eine grössere (100 Mm. weite) Platinschale kaum entbehrlich; ein Gaskochofen mit horizontaler Brennerspirale leistet vortreffliche Dienste hierbei.

Ueber die Behandlung schwefelsaurer Erdlösungen siehe später.

Der Glührückstand des salzsauren Extracts wird mit *Wasser* ausgezogen bis zu fast völligem Aufhören der Salz-

Mit Säure digerirte Erdprobe filtrirt

Filter mit unlöslichem Rückstand getrocknet

Inhalt gewogen

Theil mit Soda extrahirt

Kieselsäure

Theil geglüht

Filter verascht

zur Berechnung der Gesammtmenge

des unlöslichen Rückstandes

Lösung mit Ammoniak gefällt

Filtrat

verdampft, Rückstand verglüht und mit Wasser macerirt

Niederschlag

$Fe_2O_3, Al_2O_3, PO_5, TiO_2$

Rückstand

MgO, MnO, Al_2O_3, Fe_2O_3

Lösung

mit Oxalsäure verdampft und verglüht, Rückstand mit Wasser erschöpft

Rückstand

CaO, MgO.

Lösung

Alkalichloride und -carbonate mit Salzsäure zu verdampfen.

wird in Salzsäure gelöst,

Lösung mit Ammoniak, Schwefelammonium, Oxalsäure und Phosphorsäure geschieden.

säurereaction. In Lösung gehen vollständig die Alkalien, beinahe vollständig der Kalk, theilweise die Magnesia. Man versetzt mit Oxalsäure und verdampft in Platinschale, ohne Kochen oder Aufrühren, digerirt den Rückstand mit wenig Wasser, lässt absitzen und prüft, ob ein erneuerter Zusatz von Oxalsäure Trübung verursacht. Geschieht dies nicht mehr, so verdampft man und glüht den Inhalt der Schale einige Zeit gelinde, um die Oxalate zu zerstören.

Bei der nun vorzunehmenden Maceration mit Wasser muss man eine deutlich alkalische Lösung erhalten zum Zeichen, dass die Oxalsäure die Chloride der Erdbasen vollständig und die der Alkalien wenigstens theilweise zersetzt hatte. Dagegen muss die mit Salzsäure übersättigte Alkalilösung einen Verdampfungsrückstand geben, der auch durch Glühen keine alkalische Reaction annimmt; die letztere würde zu erkennen geben, dass den Alkalichloriden noch etwas Oxalat beigemischt war.

Beim Reinwaschen des Kalkes von den Alkalien bis zum Aufhören der Salzsäurereaction wird die Lösung etwas kalk- (und talk-) haltig. Man verdampft sie, nimmt den Rückstand in wenig (15—20 C.C.) Wasser auf, lässt absetzen und saugt (mittelst einer rückläufig wirkenden kleinen Spritzflasche) vorsichtig einen möglichst grossen Theil der Lösung ab. Aus den Gewichtsverhältnissen der Gesammtmenge des Theils berechnet man später den wahren Procentgehalt der Alkalien.

Ist die durch Behandlung mit Oxalsäure abgeschiedene Menge Erdbasen gering, so kann man ohne merklichen Fehler sogleich zur Sedimentation (ohne Filtration) schreiten.

Die reinen Alkalichloride werden nach bekannten Methoden weiter analysirt. Die schwedischen Ackererden geben an Salzsäure in der Regel nur Spuren von Natron neben viel Kali ab. Zur qualitativen Prüfung (mittelst Betrachtung der Chloroplatinate in polarisirtem Licht) dienen einige Tropfen des beim Kalk verbleibenden nicht abgesogenen Theils der Alkalilösung.

Die unlöslich abgeschiedenen Erdbasen, hauptsächlich *Kalk- und Talkerde* neben geringen Mengen von Oxyden des

Eisens, Aluminiums und Mangans, werden in Salzsäure aufgenommen und in gewöhnlicher Weise quantitativ bestimmt.

Bei der Analyse *kalkreicher Erden* verkocht man die Filtrate von der Ammoniakfällung mit Zusatz von Königswasser (zur Zerstörung des grössten Theils der Ammoniaksalze) fällt soviel als möglich Kalk- und Talkerde durch kohlensaures Ammoniak und behandelt das hiervon erhaltene Filtrat wie oben.

Die aus den zersetzten Zeolithen abgeschiedene Kieselsäure tritt wenigstens bei den bis jetzt untersuchten schwedischen Bodenarten hauptsächlich in der in Wasser unlöslichen Modification auf; im Säureextract wurde meist weniger als $^1/_2$ p.C. gefunden. Nach dem hier vorgezeichneten Wege erhält man die Kieselsäure (bis auf Spuren) in dem unlöslichen (Sand-) Rückstand. Man kocht diesen, erst mit gewöhnlicher krystallisirter, dann mit kieselsäurefreier Soda (mit Benutzung eines Warmwasserbadtrichters) so oft aus, bis das Filtrat nicht mehr durch Salmiak getrübt wird. Die reine Soda wäscht man mit einer Lösung von Ammonnitrat (zur Verhütung des Trübfiltrirens) weg. Das Gewicht des extrahirten, geglühten Rückstandes im Vergleich mit dem des nicht extrahirten nur geglühten Theils, lässt den Gehalt der Erde an extrahirbarer Kieselsäure berechnen. Die Auskochung des geglühten Rückstandes mit Soda giebt meist zu niedrige Werthe, da ein Theil des Kieselsäurehydrats beim Glühen mit den vorhandenen Silicaten zusammensintert und unlöslich wird.

Bei der Extraction der Kieselsäure die Sodalösung theilweise oder ganz durch Aetznatron zu ersetzen, ist nicht gerathen, ausser wo der verbleibende Rückstand nur aus Quarzsand besteht.

Der mit Soda erschöpfte Rückstand eignet sich vorzüglich zur *Bestimmung des Quarzgehaltes* (siehe hierüber später) oder des Gesammtgehaltes an Kieselsäure; er ist nicht zu empfehlen für die Bestimmung der basichen Bestandtheile, am wenigsten der Alkalien.

Die durch Salzsäure nicht zersetzbaren Silicate bestehen hauptsächlich aus Kaolin, Feldspath und Glimmer. Sie werden theilweise durch gelindes Glühen mit Schwefelsäurehydrat oder *Alkalibisulfat aufgeschlossen*; doch ziehe ich vor, sie

sämmtlich durch Flusssäure der Analyse zugänglich zu machen. Man erhält dadurch sämmtliche Basen als Sulfate, welche durch gelindes Glühen vom Ueberschuss der zur Austreibung der Flusssäure verwendeten Schwefelsäure zu befreien sind. Digestion mit Salzsäure bringt meist alles, bis auf wenige Zehntelprocente, in Lösung.

Man könnte die darin enthaltenen Sulfate durch Fällen mit Chlorbaryum in Chloride verwandeln, allein das entstehende Baryumsulfat reisst einen nicht unbeträchtlichen Theil der Basen und besonders der Alkalien mit zu Boden; um dieselben quantitativ bestimmen zu können, müsste der Niederschlag in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst und daraus wieder durch Wasser abgeschieden werden.

Ich glaube im Allgemeinen den Zusatz von feuerfesten Reagentien vermeiden zu sollen, und verfahre deshalb bei der Analyse von Sulfatlösungen folgendermassen:

Die, wie oben erwähnt, in Salzsäure aufgenommenen Sulfate werden zur Syrupsconsistenz abgedampft, mit etwas Wasser verdünnt, auf einen mit Glasstab oder gewogenem Asbestpfropf lose verstopften Trichter gegeben und die rückständigen Gypskrystalle bis zum Aufhören der sauren Reaction gewaschen. Den Gyps wägt man nach vorgängigem Glühen. Das Filtrat behandelt man nach beistehendem (p. 11) Schema.

Bemerkungen hiezu.

Die Fällung, welche durch Ammoniak im Kochen, wie für die Lösung der zeolithischen Silicate erwähnt, erhalten wird, kann von der darin enthaltenen Schwefelsäure durch Glühen über dem Gasgebläse fast vollständig befreit werden. Besser ist es, die Fällung wieder in Salpetersäure zu lösen und zum zweiten Male mit Ammoniak zu fällen. Die vereinigten Filtrate werden verdampft und gelinde verglüht. Der Rückstand, welcher die Alkalien zum grössten Theile als Bisulfat enthält, wird mit wenig mehr Wasser, als zur Lösung des denkbaren Maximum von Kalisulfat erfordert wird, aufgekocht, auf ein Filter gebracht und bis zur neutralen Reaction gewaschen. Der ungelöst gebliebene Gyps ist ziem-

Sulfatlösung wird mit Ammoniak gefällt

Fällung

Thonerde, Eisenoxyd, Titan

Filtrat

wird verdampft, Rückstand gelind geglüht, mit Wasser gekocht und filtrirt

Rückstand

Gyps

Lösung

mit Barythydrat und -formiat gefällt

Fällung

$BaSO_4$, Al_2O_3, MnO, MgO.

Lösung

wird verdampft, Rückstand gelind geglüht, mit Wasser extrahirt

Rückstand

$BaCO_3$, $CaCO_3$, MgO.

Lösung

Alkalicarbonat (und Hydrat)

vereinigt mit Salzsäure extrahirt, mit Schwefelsäure von Baryt befreit und successive mit Ammoniak, Schwefelammonium, Oxalsäure und Phosphorsäure gefällt.

lich rein, wenn die Glühhitze nicht zu stark war, enthält aber etwas Platin, wenn die eisenhaltigen Sulfate in einer Platinschale mit Salzsäure zur Lösung gebracht worden waren.

Das Filtrat wird mit möglichst wenig ameisensaurem Baryt gefällt, unter Zusatz von so viel Barythydrat, dass deutlich basische Reaction eintritt, welche durch Magnesia-, höchstens Kalkhydrat, aber nicht durch Alkali- oder Barythydrat bedingt ist. Wäre letzteres der Fall, würde Thonerde in Lösung kommen. Das Filtrat von der Barytfällung wird in einer Silber- oder Platinschale verdampft und gelinde verglüht. Statt Baryumformiat kann das entsprechende Acetat dienen, doch ist es dann gerathen, das Filtrat mit Zusatz von Oxalsäure zu verdampfen, um den Glührückstand möglichst kohlefrei zu erhalten.

Der Glührückstand wird behufs der Abscheidung der Alkalien wie p. 8 und 9 angegeben behandelt — mit Sedimentation und Absaugung eines gewissen Theils der Lösung. Einige Tropfen der beim Bodensatz verbliebenen Alkalilösung dienen zu qualitativen Reactionen auf Abwesenheit der Schwefelsäure, Anwesenheit von Kohlensäure und auf Natur der Alkalien.

Die aus den Glührückständen und der Barytfällung erhaltene salzsaure Lösung der Erdbasen versetzt man in der Wärme nach jedesmaliger Abklärung so lange mit Schwefelsäure, als diese durch augenblickliche Fällung die Gegenwart von Baryt noch anzeigt, filtrirt dann und scheidet die vorhandenen Basen nach den gewöhnlichen Methoden.

II.

Der Stickstoffgehalt der Ackererden.

Von

Prof. A. Müller.

1862 habe ich durch die landwirthschaftlichen Versuchsstationen eine Anzahl Analysen mitgetheilt, welche in meinem Laboratorium über den Stickstoffgehalt einiger Ackererden ausgeführt worden waren.

Im Mittel enthielt

Ackerkrume	Hygroskopisches Wasser	Hydratwasser und organische Substanz	Stickstoff	Stickstoff in organischer Substanz
aus kalkarmer Gegend .	4,3 p.C.	9,3 p.C.	0,259 p.C.	3,65 p.C.
„ kalkreicher „ .	4.3 „	14,4 „	0,664 „	4,60 „

Herrn Professor R. Hoffmann (Jahresbericht V. 52) „erscheint aber der Stickstoffgehalt von 0,931 p.C. in einer Erdprobe mit 18,4 p.C. Hydratwasser und organischer Substanz viel zu hoch",*) obwohl er selbst in 33,6 Thln. organischer Substanz des Torfes aus Meronitz in Böhmen (eigentlich als Torferde zu bezeichnen) 1,258 Thle. Stickstoff, also 3,75 p.C. der organischen Substanz gefunden hat (s. dies. Journ. 88, 206).

Mehrere seit jener Zeit (1862, 65 u. 66) von den Herren Eisenstuck und Nyström sowohl bezüglich der Methode als der Objecte gelegentlich ausgeführte Analysen stehen durchaus mit meinen früheren Angaben über den Stickstoffgehalt der (schwedischen) Ackerkrume in vollstem Einklang und zeigen auf's Neue den längst beobachteten Zusammenhang zwischen Gehalt an organischer Substanz (und Hydratwasser) und an hygroskopischem Wasser.

No.	Gegenstand	Hygroskopisches Wasser	Hydratwasser und organische Substanz	Stickstoff	Stickstoff in 100 Th. (Hydratwasser und) organischer Substanz
1.	Ackerkrume (auf alkalireichem Sedimentärthon vom Experimentalgut bei Stockholm)	2,11 p.C.	7,05 p.C.	0,329 p.C.	4,7 p.C.
2.	do.	2,56 „	7,62 „	0,343 „	4,5 „
3.	do.	1,91 „	5,10 „	0,203 „	4,0 „
4.	do.	2,60 „	8,49 „	0,329 „	3,8 „
5.	do.	5,14 „	23,67 „	0,967 „	4,1 „
6.	do. (Taboksland)	3,01 „	15,05 „	0,692 „	4,6 „
7.	do. (Glacieregeschiebe in Smaaland)	3,54 „	10,48 „	0,437 „	4,2 „
8.	do. (Glacieregeschiebe in Smaaland)	3,40 „	10,34 „	0,43 „	4,2 „
9.	Humusschicht einer Niederungswiese vom Experimentalgut . .	4,65 „	21,04 „	0,948 „	4,5 „

*) Ich benutze die Gelegenheit, auf einen Druckfehler in der a. a. Orten befindlichen Tabelle aufmerksam zu machen, die Erde No. 8 enthielt 1,117 (statt 0,117) p.C. Stickstoff auf 25,0 p.C. organischer Substanz, d. i. 4,5 Th. Stickstoff in 100 Th. (Hydratwasser und) organischer Substanz.

III.

Ueber die Bestimmung des Quarzgehaltes in Silicatgemengen.

Von

Prof. A. Müller.

Vor einem Jahre habe ich mitgetheilt, dass bei Digestion von Ackererde mit Phosphorsäurehydrat in allmählich gesteigerter Temperatur zuerst die Silicate, unter Abscheidung gallertartiger Kieselsäure, zersetzt werden, später aber auch der Quarz in lösliche Kieselsäure verwandelt wird. Um den Quarzgehalt quantitativ bestimmen zu können, dürfe man die Erhitzung nicht bis zum „Rauchen" der Phosphorsäure treiben.

Im vergangenen Winter habe ich die Temperaturgränze genauer ermittelt, unterhalb welcher die gewöhnlichen Silicate der schwedischen Ackererde vollständig zersetzt werden, ohne merkliche Veränderung des Quarzes. Die Lösung dieser Aufgabe war um so dringlicher, als es sich zeigte, dass das „Rauchen" der Phosphorsäure ein sehr unsicheres Kennzeichen für den jeweiligen Temperaturgrad war. Geschieht nämlich die Erhitzung der Zersetzungsschale in einem einigermassen starken Luftstrom, so tritt das „Rauchen" der Phosphorsäure erst bei einer Temperatur ein, bei welcher Quarz schon stark verändert wird.

Auf *offenem* Drahtnetz über Gaslampe, auch wenn ein Spiralgasofen mit zahlreichen kleinen, in einer umfänglicheren Horizontalebene vertheilten Flämmchen angewendet wurde, war es unmöglich, eine hinreichend constante Temperatur zu erhalten. Je nach Beschaffenheit der Digestionsgefässe wirkte die seitlich heranströmende Zimmerluft mehr oder weniger abkühlend. Auch die peripherische Abgränzung mittelst einer auf dem Netze aufgesetzten Zarge war ungenügend; dagegen wurde der Zweck bestens erreicht durch Benutzung eines circa 150 Mm. weiten Chamotteringes (wie solche den Meissener Kohlenöfchen beigegeben werden) und soweitige Bedeckung desselben, dass die Ausströmungsöffnung der Heizluft geringer war als die Zuströmungsöffnungen zu den Flämmchen unter

dem Netz. Hierfür dienten 2 halbkreisförmige Deckel von den in Meissen fabricirten Erdmann'schen Veraschungsmuffeln aus Chamotte.

Die Temperatur misst man vermittelst eines Thermometers, dessen Quecksilberkugel durch den Zwischenraum genannter Chamottedeckel oder durch eine in den oberen Rand des Chamotteringes eingefeilte Rinne in den Digestionsraum eingeführt wird. Innerhalb weiterer Gränzen erfährt man die herrschende Temperatur durch leicht schmelzbare Metalle und deren Legirungen, welche in kleinen Porzellantiegeln zwischen den Digestionsgefässen auf dem Drahtnetz aufgestellt werden.

Als Digestionsgefässe verwende ich Platinschalen. Selbst bei Gegenwart von organischen Stoffen leiden sie bei der Zersetzung der Silicate durch Phosphorsäure unterhalb 350° keinen Schaden.

Zum Umrühren dienen rund abgeschmolzene, mässig dicke Glasstäbe, welche an dem einen Ende durch einen Kork gesteckt sind, um in den Zwischenzeiten in trockenen Fläschchen gegen Wasseranziehung geschützt zu werden.

Das aufzuschliessende Material muss fein gepulvert sein. Je nach dem Gehalt an Silicaten bedarf es einer verschieden grossen Menge Phosphorsäurehydrat, für 500 Mgm. Kaolin z. B. wenigstens 15 Grm. Sonst verdickt sich die Masse zu sehr durch die abgeschiedene kleisterartige Kieselsäure. Nach Eintritt der Zersetzung setzt man die Erhitzung noch fernere 3—4 Stunden fort, unter wiederholtem Umrühren. Darauf digirirt man die Schmelze, successive und unter wiederholter Sedimentation und Decantirung, mit Wasser und einprocentiger Natronlauge, sammelt den Bodensatz auf einem Filter und wäscht den Quarz rein mit Säure, Alkali, Säure und Wasser.

Bei eisen- und thonreichen Objecten ist es gut, der ersten Natronlauge etwas Seignettesalz zuzusetzen. Das Trübfiltriren umgeht man befriedigend durch Auswaschen der kieselsäurehaltigen Natronlauge mit reiner Sodalösung, der (Salpeter-) Säure mit Ammonnitratlösung.

Der Quarzrückstand von der ersten Digestion mit Phosphorsäure wird einer erneuerten Digestion unterworfen und

nach dieser mittelst Mikroskop und Verflüchtigung im Flusssäureapparat auf Reinheit geprüft.

Auf ihr Verhalten zu erhitztem Phosphorsäurehydrat wurden nachstehende Stoffe untersucht:

1) *Thonerde* und *Eisenoxyd*, über dem Gasgebläse geglüht; das letztere löst sich schnell noch unter 150° (Lufttemperatur im Zersetzungsofen), das erstere unter 170°.

2) *Malakolith* von Gullsjö wurde binnen 1 Stunde*) vollständig unter 170° zersetzt.

3) *Schwach geglühter weisser* (Magnesia-?) *Glimmer* wird binnen $^1/_2$ Stunde bei ungefähr 180° vollständig zersetzt.

4) *Englischer Porzellanthon* (von der Südküste von England, wo er durch Schlämmen aus verwitterndem krystallinischen Gestein gewonnen wird), feinster Theil, im Laboratorium durch einen vertikalen Wasserstrom von 4 Mm. Geschwindigkeit per Minute abgeschlämmt und aus mikroskopischen Blättchen bestehend, zersetzte sich im geglühten Zustande binnen 2 Stunden bei 180—185° mit Hinterlassung von *wenig* Quarzstaubsand.

5) *Holländischer Pfeifenthon*, feinster, gleichfalls durch 4 Mm. geschwinden Wasserstrom abgeschlämmter Theil, zersetzte sich geglüht etwas langsamer als No. 4, mit Hinterlassung von ziemlich viel staubfeinem Quarzsand.

6) *Schwedische kalireiche Thone* werden ebenfalls binnen 2 Stunden bei circa 185° (unterhalb des Schmelzpunktes des gewöhnlichen Schlaglothes, 1 Theil Blei und 2 Theile Zinn) unter Hinterlassung von Quarzsand zerlegt.

---

*) Die zur Zersetzung nöthige Zeit hängt wesentlich von dem Concentrationsgrade der benutzten Säure ab. In meinen Versuchen diente syrupartige Säure, welche durch Abdampfen auf 33—37 p.C. aus officineller von 1,13 und 1,18 spec. Gew. dargestellt war, also 40—45 p.C. wasserfreie Phosphorsäure (PO_5) enthielt. Bei Digestion mit solcher Säure bedarf es natürlich einiger Zeit, ehe die mit Wärmebindung verknüpfte, den betreffenden höheren Temperaturen entsprechende Concentration vollendet wird. Säure, welche über obigen Gehalt eingedampft ist, hat das Unangenehme mit sich, dass sie bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch erstarrt und also vor Anwendung erwärmt werden muss.

7) Geglühter und fein geriebener *silurischer Alaunschiefer* verhält sich wie No. 5.

8) Fein pulverisirte *Hälleflinta* von Dannemora verhält sich ebenso. Der ausgeschiedene feine Quarzstaub ähnelt bei mikroskopischer Betrachtung ganz demjenigen aus Alaunschiefer.

9) Feines *Feldspathpulver*, aus dem zur Glasirung des Porzellans dienenden Präparat mittelst eines vertikalen Wasserstroms von oben angegebener Geschwindigkeit abgeschlämmt, wird bei circa 190° binnen 2 Stunden zerlegt, mit Hinterlassung von etwas Quarzsand.

10) Geglühtes *Bergleder* (hauptsächlich ein wasserhaltiges Thonerdesilicat) von Glafwa in Wermland verhält sich wie No. 9.

11) Pulverisirter bräunlicher *Granat* von Dannemora wird bei 200° schnell aufgelöst, unter Purpurfärbung der Phosphorsäure, zufolge des Gehaltes an Manganoxyd.

12) *Flintsteinpulver* aus einer Porzellanfabrik. Es hinterliess nach Verflüchtigung der Kieselsäure im Flusssäureapparat und Verglühung der überschüssig zugesetzten Schwefelsäure 4,1 p.C. kieselfreien Rückstand, hauptsächlich Gyps. An Salpetersäure gab das Flintsteinpulver etwas Kalk, an 1procentige Natronlauge während 3tägiger Digestion bei 60 bis 80° nur sehr wenig Kieselsäure ab.

Als solcher Weise extrahirtes Flintsteinpulver während eines Tages auf's Neue mit 1procentiger Natronlauge bei 60 bis 80° (auf dem Sandbade des Warmluftofens) digerirt und auf dem Filter mit Wasser und Säure gewaschen worden war, zeigte sich ein Gewichtsverlust von 2 Mgm. auf 289 Mgm., also $^2/_3$ p.C.

Eine andere Portion, welche mit Phosphorsäure während 2 Stunden bei 170—200°, dann während 3 Stunden bei 200 bis 210° digerirt worden war und darauf die gewöhnliche Behandlung mit Natronlauge erfahren hatte, zeigte einen Gewichtsverlust von 29 Mgm. auf 449 Mgm. Substanz = 5,45 p.C.

Der Rückstand von dieser Extraction, 420 Mgm. auf's Neue mit Phosphorsäure, 4 Stunden bei 150°—210° und dann 4 Stunden bei ungefähr 235° (etwas über dem Schmelzpunkt

des Zinnes) digerirt, zeigte nach der Extraction mit Natronlauge u. s. w. einen Gewichtsverlust von 42,5 Mgm. = 10,1 p.C.

Flintsteinpulver wird also von 1procentiger Natronlauge nach den hier benutzten Digestionsverfahren wenig gelöst. Etwas grösser ist die Löslichkeit nach Erhitzung mit Phosphorsäure auf ungefähr 200°; ziemlich bedeutend aber, wenn die Phosphorsäure bei ungefähr 230° längere Zeit eingewirkt hat.

13) *Quarzpulver.* Reiner Quarz wurde im Stahlmörser möglichst fein gestossen, dann mit Säure extrahirt und geglüht. Das vollkommen weisse Pulver erlitt durch halbstündiges Kochen mit Sodalösung einen Gewichtsverlust von 0,82 p.C. Aus der Lösung wurden aber durch Uebersäuern und Abdampfen nur 0,34 p.C. Kieselsäure erhalten. Das mit Soda ausgezogene Quarzpulver hinterliess im Flusssäureapparat $^1/_3$ p.C. schwefelsaure Salze mit deutlichem Eisengehalte.

Quarzpulver, welches mit Sodalösung ausgekocht worden war, verlor durch Digestion mit der 125fachen Menge 3procentiger Natronlauge, während 10 Stunden bei 60—80° nur $^1/_7$ p.C. Dasselbe Pulver zeigte dagegen einen Gewichtsverlust von 40 p.C., nachdem es mit Phosphorsäurehydrat bis zum „Rauchen" erhitzt und dann mit 1procentiger Natronlauge extrahirt worden war. Das rückständige Quarzpulver verflüchtigte sich im Flusssäureapparat vollständig.

Quarzpulver nur mit Säure extrahirt und dann geglüht, zeigte nach 3stündiger Digestion mit Phosphorsäurehydrat bei ungefähr 200° und 1tägiger Digestion mit 1procentiger Natronlauge bei 60—80° einen Gewichtsverlust von nur 0,46 p.C., nämlich 4 Mgm. von 864, 5 Mgm.

Dieselbe Portion Quarzpulver wurde abermals mit Phosphorsäure erhitzt, 4 Stunden bei ungefähr 200° und 4 Stunden bei ungefähr 230° (wenig über dem Schmelzpunkt des Zinnes) — und darauf wie gewöhnlich mit Lauge, Wasser u. s. w. ausgezogen; Gewichtsverlust = 7,5 Mgm. = 0,9 p.C.

Bei mehrstündiger Erhitzung mit Phosphorsäure beim Schmelzpunkt des Bleies wird das Quarzpulver allmählich, aber gleichwohl *sehr langsam* in lösliche Kieselsäure umgewandelt, welche durch kochende Sodalösung ausgezogen wer-

den kann. Während das bei niedrigerer Temperatur (200°) digerirte Quarzpulver sein frisches glasartiges Aussehen (unter dem Mikroskop) bewahrt, erscheinen die bei dem Schmelzpunkt des Bleies digerirten Quarzsplitter oberflächlich angefressen und polarisiren in gleichem Masse das Licht weniger.

14) *Ungeglühter weisser* (ein frittbarer Magnesia-?) *Glimmer* verhält sich ähnlich dem Quarz und wurde erst bei 300° einigermassen lebhaft zersetzt. Dem entgegen wurde der ungeglühte weisse *Kaliglimmer* des Glimmerschiefers von Glafwa in Wermland durch Phosphorsäure bei 200° vollständig zerlegt.

15) *Schwarzer Turmalin*, a) längere Zeit *gelind an der Luft geglüht* fängt erst bei 250° an, von der Phosphorsäure angegriffen zu werden; bei 300° ist die Zersetzung ziemlich lebhaft. Die abgeschiedene Kieselsäure ist pulverig. In dem betreffenden Versuche löste sich das digerirte Turmalinpulver fast vollständig in Wasser und Natronlauge u. s. w., mit Hinterlassung von nur wenigen mikroskopischen frisch aussehenden Turmalinsplittern.

b) *Ungeglühtes Turmalinpulver* vertrug die Phosphorsäure ohne Veränderung bis nahe 300°, erlag aber beim Schmelzpunkt des Bleies ihrer Einwirkung fast ebenso rasch als geglühter Turmalin. Der frische Turmalin unterschied sich von dem geglühten hauptsächlich dadurch, dass er in ein sandiges Pulver überging, welches nach Entfernung der löslichen Kieselsäure unter dem Mikroskope als aus fast gleich grossen, ungefähr 0,01 Mm. langen und 0,003 Mm. dicken, regelmässig sechsseitigen, rechtwinklig abgestumpften stark lichtbrechenden Prismen bestehend erkannt wurde. Das Product ist wahrscheinlich ein metaphosphorsaures Salz.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Untersuchungen dürften zur Genüge beweisen, dass man in der Digestion mit Phosphorsäurehydrat bei bestimmter Temperatur ein geeignetes Mittel besitzt, theils verschiedene Silicate von einander zu trennen, theils den Quarzgehalt der meist verbreiteten Ackererden und gemischten Gesteine quantitativ zu bestimmen. Die Kieselsäure der zersetzten Silicate kann der Wägung zugänglich gemacht werden.

Führt man die Digestion mit Phosphorsäure unter Luftabschluss aus, so kann man sie wahrscheinlich zur Ermittlung des Gehaltes an Eisenoxydul mancher Silicate benutzen statt der (umständlicheren und gefährlicheren) Aufschliessungsmethode A. Mitscherlich's. Meine Zeit erlaubt es jedoch nicht, diesen Punkt experimentell aufzuklären.

Als Beispiele für die Bestimmung des Quarzgehaltes mögen folgende Analysen dienen. Unter gleichen Verhältnissen wurden digerirt:

1) *Thonige Ackerkrume* vom hiesigen Experimentalgut; fein geriebener Rückstand einer Probe, welche durch Extraction mit Säure und Sodalösung, sowie durch Glühen von den zeolithartigen Mineralien und organischen Substanzen befreit war.

2) *Thonmergel* aus einer Tiefe von 2 Meter unter No. 1; ähnlicher analytischer Rückstand, welcher zwar an sich feinsandig war, aber erst für die zweite Digestion fein gerieben wurde.

3) Aehnlicher analytischer Rückstand eines *Blauthons* von Blekinge, fein gerieben.

4) Feinerde eines *kalkarmen Thonmergels* von Westgothland, abgeschlämmt durch einen 5 Mm. per Minute geschwinden verticalen Wasserstrom, fein gerieben wegen der bei der Glühung erfolgten Zusammenbackung.

5) Aehnliches Schlämmungsproduct eines kalkfreien *Schichtenthones* vom westlichen Ufer des Wettern.

Bei der *ersten Digestion* mit Phosphorsäurehydrat, welche bei ungefähr 190° während 3 Stunden stattfand, blieben unzersetzt:

No. 1 von	338 Mgm.	129 Mgm.	= 38,2 p.C.
„ 2 „	298 „	92 „	= 30,9 „
„ 3 „	520 „	147 „	= 28,3 „
„ 4 „	706 „	97,5 „	= 13,8 „
„ 5 „	921 „	173 „	= 18,8 „

No. 1 und 2 gelatinirten stark nach $1^1/_2$ Stunde, No. 3 und 4 nach 2 Stunden, No. 5 erst nach $2^1/_2$ Stunde, aber da weniger als die übrigen.

Nach *abermaliger Digestion mit Phosphorsäure,* 2 Stunden bei 170—200°, dann $3^1/_2$ Stunde bei letzterer Temperatur, wurde ungelöst gefunden:

bei No.	1	118 Mgm.	= 34,9	p.C.
„ „	2	78 „	= 26,2	„
„ „	4	90,5 „	= 12,8	„
„ „	5	124 „	= 13,5	„

No. 3 wurde der Controle wegen nur mit Natronlauge digerirt und verlor dabei 2 Mgm., die in der ersten Digestion durch Phosphorsäure abgeschiedene Kieselsäure war also aus dem Rückstand der ersten Digestion vollständig ausgezogen worden.

Bei einer *dritten Digestion,* für No. 3 die zweite, mit Phosphorsäure bei ungefähr 200° (nur vorübergehend stieg einmal die Temperatur auf den Schmelzpunkt des Zinnes) verblieben von

No.	1	114,5 Mgm.	= 33,9	p.C.
„	2	74 „	= 24,9	„
„	3	133 „	= 25,6	„
„	4	86 „	= 12,2	„
„	5	110 „	= 11,9	„

Bei No. 5 konnte das Trübfiltriren nicht ganz vermieden werden; die übrigen bereits 2 Mal mit Phosphorsäure behandelten Nummern haben bei der dritten Digestion ziemlich übereinstimmend 4 Mgm. verloren. Unter dem Mikroskope hatten die Rückstände von No. 1—3 das Aussehen von frischen Glassplittern; die von No. 4 und 5 waren so feinpulveriger Art (wie von Alaunschiefer und Hälleflinta), dass sie nur durch Lichtpolarisation als Quarzpulver charakterisirt wurden. Im Flusssäureapparat verflüchtigten sich alle Rückstände bis auf unwägbare Spuren.

In Betracht der geringen Gewichtsabnahme der Rückstände bei dritter Digestion mit Phosphorsäure, sowie der nicht vollständigen Unlöslichkeit des feinen Quarzpulvers in Natronlauge, hat man die Rückstände der zweiten Digestion als wirkliche Quarzgehalte (mit Einmischung von der seltneren amorphen Kieselsäure als Flintstein u. s. w.) der zersetzten Silicatgemenge anzusprechen, demnach enthielten die zeolithfreien

No. 1 34,9 p.C. Quarz
„ 2 26,2 „ „
„ 3 25,6 „ „

dagegen die feinen Schlämmungsproducte

No. 4 12,8 p.C. Quarz
„ 5 13,5 „ „

Bei No. 4 und besonders No. 5 war wegen zu geringer Menge Phosphorsäure (die zu Gebote stehenden Platinschälchen fassten nicht mehr!) ein zu dickes Gelée entstanden. Beugt man diesem Uebelstande vor und digerirt das fein gepulverte Material unter fleissigem Umrühren während der Geléebildung, das erste Mal gleich 5—6 Stunden bei 200°, so wird man meist in *einer* Operation ziemlich reinen Quarz erhalten, wie nachstehendes Beispiel zeigt:

Fein gepulverter *Glimmerschiefer* von Glafwa in Wermland, durch Säure von eingesprengtem Malachit befreit, gab im lufttrockenen Zustand nach 8stündiger Digestion mit Phosphorsäure bei ungefähr 200° und darauf folgender gewöhnlicher Extraction

auf 518 Mgm. 299 Mgm. geglühten Rückstand.

Abermalige 3stündige Digestion mit Phosphorsäure bei gleicher Temperatur verursachte einen Verlust von nur 2 Mgm.

Der Glimmerschiefer enthielt also in 518 Mgm. lufttrockener Substanz 297 Mgm. Quarz = 57,4 p.C. und kaum Spuren von Silicaten, welche ohne vorherige Glühung der Einwirkung der Phosphorsäure widerstanden hatten — vorausgesetzt, dass die weiter vorzunehmende Prüfung den fraglichen Quarzrückstand wirklich als reines Quarzpulver erkennen lässt.

Der lufttrockene Glimmerschiefer verlor im Exsiccator während einer Woche 0,19 p.C. und danach beim Glühen 0,40 p.C., Summe 0,59 p.C., wonach der Quarzgehalt des geglühten Schiefers sich auf 57,7 p.C. berechnet. Eine vor 3 Jahren im hiesigen Laboratorium von Herrn Rennerfelt analysirte Probe von denselben Schieferstufen gab im frischen tand 0,75 p.C. Kupferoxyd und 95,27 p.C. geglühten, in nter Salzsäure unlöslichen Rückstand; die Zusammen- des letzteren war:

1,65	p.C.	Eisenoxyd,
10,13	„	Thonerde mit Spuren von Kalk und Phosphorsäure,
1,13	„	Titansäure,
0,54	„	Magnesia,
3,12	„	Kali,
0,49	„	Natron,
82,94	„	Kieselsäure (Differenz)
100,00	p.C.	

Mit Zugrundelegung eines Quarzgehaltes von 57,7 p.C. würde der Glimmerschiefer, 42,3 p.C. Silicate enthalten, mit 40 p.C. Basis und 60 p.C. Kieselsäure, also ein Gemenge von Glimmer und Feldspath.

Die Berechnung der Quarzgehalte auf frische Erdproben nach den Seite 9 mitgetheilten Bestimmungen wird bei Gelegenheit eines ausführlichen Referates über die Zusammensetzung der schwedischen Diluvial- und Alluvialbildungen gegeben werden.

Stockholm, den 11. Mai 1866.

IV.

Ueber hydrometallurgische Quecksilbergewinnung.

Von

Prof. Dr. Rud. Wagner.

Es war mir Gelegenheit geboten, Versuche über Quecksilbergewinnung *auf nassem Wege* aus solchen Quecksilbererzen anstellen zu können, die arm an Quecksilber sind (2 bis 3 p.C. Hg) und dieses Metall nur in Gestalt von Sulfuret enthalten. Ich ging von der Eigenschaft der Löslichkeit des Zinnobers in Lösungen von Schwefelalkalien, die kleine Mengen von ätzenden Alkalien enthalten, aus, und versuchte zur Extraction alkalische Lösungen von Kaliumsulfhydrat, Natriumsulfhydrat und Baryumsulfhydrat, so wie man sie durch Auflösen des betreffenden Monosulfuretes (durch Reduction des Sulfates mittelst Asphaltpech in der Glühhitze dargetellt) erhält. Bei meinen Versuchen fand ich die Beobach-

tungen von Brunner*), W. Stein**) und R. Weber***) bestätigt, dass Schwefelquecksilber sich in den Sulfhydraten der Alkalimetalle in grosser Menge löse (auf 1 Aeq. RS löst sich 1 Aeq. HgS), wofern die Lösung des Sulfhydrates concentrirt ist, warm angewendet wird und neben dem Sulfhydrate freies Alkali enthält; ich fand ferner, dass gepulvertem Quecksilbererz das Quecksilber mittelst einer solchen Lösung vollständig entzogen werden könne, dass aber die Natron- und die Barytverbindung der Kaliverbindung vorzuziehen sei, weil letztere in nicht unbeträchtlicher Menge von dem Gestein, welches den Zinnober enthält, absorbirt wird. Am vortheilhaftesten scheint mir die Anwendung einer Lösung von Baryumsulfhydrat zu sein, erhalten durch Auflösen von Schwefelbaryum in Wasser und Trennung des grössten Theils des Barythydrates durch Krystallisation. Eine solche Lösung, welche im Liter gegen 50 Grm. Baryum enthält, löst in der Kälte Zinnober fast nicht, leicht dagegen, wenn man die Flüssigkeit bis auf 40—50° C. erwärmt. 1 Liter der Lösung löste gegen 60—65 Grm. Zinnober, welche aus der Lösung durch Neutralisation mit Salzsäure als schwarzes Schwefelquecksilber gefällt werden, während als Nebenproduct aller Baryt als Chlorbaryum auftritt. Der schwarze Niederschlag wird, wenn es sich um die Gewinnung von metallischem Quecksilber handelt, nach dem Trocknen durch Zuschläge zerlegt (am vortheilhaftesten wohl durch Soda, weil man in diesem Falle den Schwefel des Sulfurets wieder verwerthen kann). Einige Versuche, die ich in der Absicht anstellte, den Schwefel aus dem Zinnober und schwarzem Quecksilbersulfuret in Form von Schwefelkohlenstoff zu gewinnen, gaben negative Resultate; sie sind indessen noch nicht zum Abschluss gelangt.

Die quecksilberhaltige Flüssigkeit, welche das Quecksilber in der Verbindung (BaS, HgS + 5HO) enthält (0,922 Grm. der durch wiederholtes Pressen zwischen Fliesspapier getrockneten Krystalle gaben mit Essigsäure zersetzt 0,429 Grm. schwarzes Quecksilbersulfuret (HgS), entsprechend 46,53 p.C.

*) Pogg. Ann. 15, p. 596.

**) Wagner's Jahresbericht der chem. Technologie, 1855, p. 132.

***) Pogg. Ann. 97, p. 76.

Obige Formel verlangt 47,25 p.C.) wird vielleicht auch bei der Bereitung von Zinnober zu verwenden sein, um schwarzes Sulfuret in rothes überzuführen. Ferner dürfte sie in Hinsicht auf die Darstellung anderer Quecksilberpräparate beachtenswerth sein, die sämmtlich nicht rationell mittelst metallischem Quecksilber dargestellt werden. Beiläufig sei bemerkt, dass eine mit Schwefelwasserstoff etwa zu $^2/_3$ gesättigte Lösung von Zucker-Kalk Zinnober gleichfalls löst.

Die untersuchten (Pfälzer) Quecksilbererze enthielten 2,46 p.C. Hg (60 Grm. der gröblich gepulverten Erze mit einer concentrirten Lösung von gleichen Aequivalenten Soda und Pottasche imprägnirt, dann scharf getrocknet und in einem Verbrennungsrohre in einem schwachen Kohlensäurestrom nach der bewährten Methode von Erdmann und Marchand*) erhitzt, gaben 1,476 Grm., entsprechend 2,46 p.C. Quecksilber); bei der Extraction derselben mit Baryumsulfhydrat, Zersetzen des Sulfosalzes aus Schwefelquecksilber und Schwefelbaryum mit Salzsäure und Behandeln des schwarzen Niederschlages mit Schwefelkohlenstoff, um denselben von möglicherweise beigemengtem Schwefel zu befreien, wurden bei zwei Versuchen folgende Ergebnisse erzielt:

α) 25 Grm. Erz gaben 0,682 Grm. HgS = 2,36 p.C. Hg

β) 43 „ „ „ 1,022 „ „ = 2,05 „ „

Für *Proben* für ärmere Quecksilbererze dürfte daher vorstehende nasse Probe um so eher Beachtung verdienen, als die auf Destillation basirten Prüfungsmethoden, wie die Versuche von Glowacky**) gelehrt haben, mit Erzen von 1 bis 4 p.C. Quecksilbergehalt nur ungenaue Resultate geben, die feineren analytischen Verfahren für den Hüttenmann aber umständlich und zeitraubend sind. Soll die Extractionsmethode auf Zinnobererze Anwendung finden, welche wie die von Idria in bitumen- und paraffinhaltigem Mergelschiefer vorkommen, so beginnt man damit, das Bitumen durch erwärmtes Benzol oder durch Petroleumäther zu entfernen, und wendet erst, nachdem durch scharfes Trocknen das Lösungsmittel völlig verjagt worden ist, die Extraction mit Baryumsulfhydrat an.

*) Dies. Journ. **31**, 385.

**) *Berg- und hüttenm. Zeit.* 1854, p. 394.

Für die Quecksilberprobe auf nassem Wege dürfte auch die Beobachtung nicht ohne Werth sein, dass Zinnober durch tagelang fortgesetzte Digestion mit einem Ueberschusse einer Lösung von Jod in Jodkalium sich vollständig zersetzt nach der Gleichung:

$$HgS + KJ,J = HgJ,KJ + S.$$

Die durch unterschwefligsaures Natron ermittelte Abnahme des Jodgehaltes der jodhaltigen Flüssigkeit giebt das Maass für die Menge des aufgenommenen Quecksilbers.

V.

Ueber das Vorkommen des Indiums im sogenannten Ofenrauche der Zink-Röstöfen auf Juliushütte bei Gosslar am Harz.

Von

Prof. Dr. Boettger.

(Aus dem demnächst erscheinenden Jahresberichte d. phys. Vereins in Frankfurt a./M.)

Durch die Freundlichkeit des Herrn Hüttenmeisters Siegemann, Betriebsdirectors der Herzogl. Braunschweig'schen Juliushütte unweit Gosslar am Harz, kam ich jüngst in den Besitz einer nicht unbedeutenden (ca. 200 Pfd. betragenden) Quantität von in den Schornsteinen dortiger Zink-Röstöfen sich ansammelndem Ofenrauch, einem überaus leichten, grauschwarzen Flugstaube, in welchem nach einer vorläufig damit vorgenommenen chemischen Behandlung, spectralanalytisch, deutliche Spuren von Indium erkannt werden konnten. Ausserdem liessen sich neben einer grossen Menge fremdartiger, beim Reinigen der betreffenden Schornsteine zufällig dazu gekommener, meist aus Kieselsäure, Thonerde, Kalk u. s. w. bestehender Stoffe, nicht unerhebliche Quantitäten schwefligsaurer Verbindungen, desgleichen Verbindungen von Kupfer, Eisen, Zink, Cadmium, arseniger Säure, Thallium und Kohle darin nachweisen. Um nun das Indium daraus auf eine wo *möglich* wohlfeile und einfache Weise zu gewinnen, schlug

ich die mannichfaltigsten Wege ein, bis ich endlich durch die Zuhülfenahme von *Oxalsäure* ein Mittel fand, das mir vorgesteckte Ziel glücklich zu erreichen. In den meisten Fällen nahm ich 6 bis 8 Pfund solchen Ofenrauchs auf einmal in Arbeit und verfuhr damit wie folgt. Derselbe wird mit gewöhnlicher roher Salzsäure in reichlicher Menge in einer geräumigen Porzellanschale überschüttet und ca. $^1/_2$ Stunde lang unter Umrühren damit gekocht, der ganze Inhalt der Schale sodann auf ein grosses Leinwandfilter gebracht und die durchlaufende Flüssigkeit nach längerem ruhigen Stehen schliesslich nochmals durch Leinwand filtrirt, um sie möglichst klar zu erkalten. In diese stark saure Flüssigkeit wirft man nun eine Anzahl gewöhnliche, möglichst dicke Zinkblechtafeln, rührt von Zeit zu Zeit um und lässt so die Einwirkung des Zinks bei *mittlerer Temperatur* circa 6 Stunden lang andauern. Nach Ablauf dieser Zeit hat die Wasserstoffgasentwicklung aufgehört, alle durch das Zink fällbaren Metalle haben sich in Gestalt eines sammtschwarzen Pulvers, theils auf dem Boden der Porzellanschale, theils den Zinkblechtafeln anhaftend, aus der Flüssigkeit abgeschieden. Jetzt entfernt man durch Decantiren die über dem Zink stehende Flüssigkeit, sammelt das sammtschwarze zarte Metallpulver auf einen doppeltem Papierfilter und süsst es hier *so lange* mit siedendem Wasser aus, *bis die ablaufende Flüssigkeit durch Schwefelammonium nicht im mindesten mehr auf Eisen reagirt.* Hierauf kocht man das schwarze, aus Kupfer, Arsenik, Cadmium, Thallium und Indium bestehende Metallpulver mit einer concentrirten Lösung gewöhnlicher käuflicher *Oxalsäure* eine halbe Stunde lang, verdünnt die heisse Flüssigkeit mit einer *reichlichen* Menge destillirten Wassers und filtrirt. Die ablaufende, aus cadmium- und thalliumhaltigem oxalsauren Indiumoxyd bestehende Flüssigkeit versetzt man jetzt mit einem grossen Ueberschuss von Aetzammoniakflüssigkeit; der dadurch entstehende (wie Thonerdehydrat aussehende) schleimige, grauweisse, noch immer Spuren von Cadmium- und Thalliumoxyd enthaltende Niederschlag von Indiumoxydhydrat wird einige Male mit Ammoniakflüssigkeit ausgekocht und *schliesslich mit heissem* Wasser so lange ausgesüsst, bis

derselbe im Spectralapparate keine Spur der Thalliumlinie mehr zu erkennen giebt; dann erweist er sich zugleich auch als cadmiumfrei und lässt in diesem reinen Zustande die intensiv blaue Indiumlinie auf brillante Weise hervortreten.

Sollten indess bei nicht gehöriger Beachtung der einen oder der anderen Operation des hier ausführlich beschriebenen Verfahrens dem Jndiumoxydhydrate noch Spuren von Eisenoxyd anhaften, dann bleibt nichts weiter übrig, als solche nach dem von Dr. C. Winkler angegebenen Verfahren*) daraus zu entfernen, indem man das betreffende Hydrat in Salzsäure löst, die Lösung in der Siedhitze so lange mit schwefligsaurem Natron behandelt, bis alles Eisenoxyd in Oxydul übergeführt ist, und dann die vollkommen erkaltete Lösung mit *frisch gefälltem* kohlensauren Baryt, unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure, einige Minuten lang umrührt. Da der kohlensaure Baryt das Indiumoxyd aus seiner Lösung vollständig niederschlägt, dagegen auf das etwa vorhandene Eisen in Form seines Oxyduls nicht wirkt, so besteht schliesslich der abfiltrirte, mit kaltem Wasser gehörig ausgesüsste Niederschlag lediglich aus kohlensaurem Indiumoxyd und überschüssigem kohlensauren Baryt. Wird derselbe hierauf mit verdünnter Schwefelsäure einige Zeit lang digerirt, und die von dem sich bildenden schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung schwefelsauren Indiumoxyds mit Ammoniak versetzt, so gewinnt man ein chemisch reines Indiumoxydhydrat, aus welchem sich nach dem von den Entdeckern des Indiums, den Professoren Reich und Richter in Freiberg, befolgten Verfahren das reine Metall mit Leichtigkeit darstellen lässt.

Die Nachweisung von Indium, dieses zur Zeit noch so ausserordentlich seltenen, bisher nur in Freiberger Zinkerzen vorgefundenen und daraus gewonnenen Metalles, in einem völlig werthlosen Hüttenproducte, wie der hier erwähnte bei der Zugutmachung von Zinkerzen aus dem Rammelsberge, auf der Juliushütte bei Gosslar, auftretenden *Ofenrauch*, dürfte vielleicht den einen oder andern meiner Collegen veranlassen, noch weitere Versuche mit ähnlichen Abfällen anderer auf die

*) Dies. Journ. 94, 4.

Verarbeitung von Zinkerzen angewiesener Fabriken anzustellen. Die Ausbeute des mehrgenannten Ofenrauchs an Indiumoxyd ist im Ganzen genommen eine nicht ganz unerhebliche, indem sich dieselbe im Durchschnitt recht gut auf $^1/_{10}$ p.C. veranschlagen lässt.

VI.

Neues Verfahren, Zink auf *chemischem* Wege mit den brillantesten Farbenüberzügen zu versehen.

Von

Prof. Dr. Boettger.

Zu diesem von mir schon vor längerer Zeit ermittelten Verfahren eignet sich besonders ein reines, wo möglich *bleifreies* Zink; das im Handel vorkommende, von den Spenglern vielfach benutzte *dünne Zinkblech* und die verschiedenen Sorten von *Zinkdraht* habe ich als vollkommen ausreichend dazu erkannt. Ein wesentliches Erforderniss zum Gelingen der Versuche, insbesondere um recht brillante Farbennuancen zu erzeugen, ist indess noch, dass die Zinkbleche und Zinkdrähte *vollkommen spiegelblank* seien. Zu dem Ende empfiehlt es sich, sie kurz vor ihrem Gebrauche mit ganz feinem, durch schwache Salzsäure genetzten Quarzsand tüchtig zu scheuern, dann bestehende in Wasser zu tauchen und schliesslich, unter starkem Reiben, auf's sorgfältigste mit weissem Fliesspapier abzutrocknen. So vorgerichtet lassen sich nun die verschiedenen Zinkbleche und Zinkdrähte bei gewöhnlicher mittlerer Temperatur durch blosses einfaches Eintauchen in eine und dieselbe Flüssigkeit, mit den verschiedensten Farbennuancen bekleiden, je nachdem man sie nöthigt, eine längere oder kürzere Zeit darin zu verweilen. Lediglich *von dieser Zeitdauer des Eintauchens* hängt es ab, die eine oder die andere Farbe zum Vorschein kommen zu lassen. Die geeignetste Flüssigkeit hierzu ist eine *alkalische Lösung von weinsaurem Kupferoxyd* und zwar von folgender Zusammensetzung. Man überschüttet 2 Gewichtstheile lufttrocknes weinsaures Kupferoxyd mit einer Auflösung von 4 Gewichtstheilen Aetznatron in 48 Ge-

wichtstheilen destillirten Wassers. Arbeitet man mit einer solchen tief indigblau gefärbten Kupfersolution von + 10 °C. so bedarf es einer Zeit von genau 2 *Minuten*, um ein in die Flüssigkeit eingetauchtes Zinkblech *violett* gefärbt zu erhalten, bei einer Zeitdauer von 3 *Minuten* andauernder Eintauchung erhält man eine prachtvoll *dunkelblaue* Anlauffarbe, bei $4^1/_2$ *Minuten* andauernder Eintauchung erscheint das Blech *grün*, bei $6^1/_2$ *Minuten goldgelb*, bei $8^1/_2$ *Minuten purpurroth*. Zeigt die Kupfersolution eine höhere oder tiefere Temperatur als die angegebene, so variirt der Eintritt der einen oder anderen Farbennuance innerhalb anderer kleiner Zeitintervalle. Höchst auffallend erscheint es, dass die Reihenfolge der nach einander auftretenden Farben auf's genaueste mit der Reihenfolge der Farben im prismatischen Spectrum zusammenfällt. Lässt man die Zinkplatte länger als $8^1/_2$ Minuten in der erwähnten, nur 10 ° C. warmen Solution, so verschwindet die letztgenannte purpurrothe Anlauffarbe und an ihrer Stelle erscheint dann von Neuem, je nach der Länge fernerer Zeitdauer, die eine oder die andere der vorhin genannten Farbennuancen, indess stets von geringerer Intensität, bis endlich nach tagelangem Eingetauchtsein das Zink sich mit einem dicken Ueberzuge von missfarbigem Kupferoxydul bekleidet.

Spült man das Zinkblech, nachdem man die eine oder die andere gewünschte Farbe durch schnelles Herausziehen des Bleches aus der Flüssigkeit hat darauf zum Vorschein kommen sehen, recht behende in Wasser ab und trocknet es sorgfältig, so erhält man Ueberzüge von grosser Farbenpracht, von denen ich nur wünschen kann, dass sie der betreffenden Zinkindustrie zu Gute kommen und ihr von bleibendem Nutzen sein mögen.

Ob diese prächtigen Anlauffarben auf Zink eine lange Dauer versprechen, ob sie vielleicht mit einem passenden Lacküberzuge versehen eine noch grössere Haltbarkeit erlangen, darüber werden erst noch fernere Erfahrungen und Versuche abzuwarten sein.

VII.

Ueber das Hochätzen von Zink auf *galvanischem* Wege.

Von

Prof. Dr. Boettger.

Im vorjährigen Jahresberichte unseres physikalischen Vereins habe ich auf Seite 73 ausführlich eines Verfahrens, bezüglich der Hochätzung von Zink auf chemischem Wege, Erwähnung gethan*), welches unstreitig mehrfache Vorzüge vor dem im Jahre 1856 von mir empfohlenen Verfahren durchblicken liess**). Wenngleich dasselbe nun aber auch schon mancher technischen Verwendung fähig war, so genügte es doch immer noch nicht, in vorkommenden Fällen den Holzschnitt zu ersetzen, indem bei noch so sorgfältig ausgeführter Operation die hochgeätzten Stellen fortan noch an genügender Höhe zu wünschen übrig liessen. Bei ferneren Versuchen, Zink in womöglich noch erhabenerer Manier zu ätzen, fand ich endlich in der Mitanwendung eines schwachen galvanischen Stromes das hierzu geeignetste Mittel. Hat man nämlich auf die in unten citirter Stelle angedeutete Weise eine mit Salzsäure und Sand gehörig blank gescheuerte Zinkplatte mit einer Platinchloridlösung beschrieben, sodann mit Wasser abgewaschen und in noch feuchtem Zustande in eine Auflösung von Kaliumgoldcyanür auf wenige Augenblicke gelegt, um die ganze Oberfläche der Platte (d. h. die auf derselben befindlichen Schriftzüge sowohl wie die unbeschriebenen Stellen) mit einer ganz dünnen Schicht metallischen Goldes zu bekleiden, so sieht man nach hierauf erfolgter Einlage der Platte in höchst verdünnte Schwefelsäure (1 Theil Säure von 1,2 spec. Gewicht mit 16 Theilen Wasser vermischt) in kurzer Zeit, besonders wenn man das in der Säure liegende Zinkblech fortwährend mit einem kleinen Pinsel überfährt, die auf der unbeschriebenen Zinkfläche abgelagerte dünne Goldschicht sich abblättern, während das auf der Platinschrift sitzende Gold fest darauf haften bleibt.

*) Dies. Journ. *94, 440.*

**) *Dies. Journ. 73, 496.*

Durch ein längere Zeit andauerndes Verweilen eines solchen Bleches in genannter Säure lassen sich nun, wie ich früher gezeigt, die in Goldschrift auftretenden Schriftzüge zwar schon in ziemlich stark erhabener Manier ätzen; indess erzielt man doch weit stärkere Effecte, wenn man nunmehr eine auf solche Weise chemisch geätzte Zinkplatte mit der *positiven* Elektrode eines mässig stark erregten Volta'schen Elementes verbindet, die *negative* Elektrode dagegen in ein dünnes gleichgrosses Kupferblech ausmünden lässt und dann beide Platten innerhalb einer concentrirten Lösung von *schwefelsaurem Zinkoxyd* auf eine Entfernug von wenigen Zollen einander gegenüberstellt. Man lässt die Einwirkung des Stromes dann so lange andauern, bis die gewünschte Höhe der Aetzung erreicht ist, was in den meisten Fällen schon in ganz kurzer Zeit geschehen zu sein pflegt. Während nämlich das Zink von den unbeschriebenen blanken Stellen der mit der positiven Electrode verbundenen Platte durch die galvanische Action in Auflösung geht, lagert sich eine aequivalente Menge metallischen Zinks auf der mit der negativen Electrode verbundenen Kupferplatte ab. Auf solche Weise ist es mir in der That gelungen, hinreichend hoch geätzte Zinkplatten, die den Holzschnitt ersetzen können, zu erzielen. Ein *vollkommenes* Gelingen des hier beschriebenen Verfahrens ist indess nur dann zu gewärtigen, wenn *völlig bleifreie* Zinktafeln zu Gebote stehen.

VIII.

Verhalten der schwefligen Säure zu Iridiumoxydhydrat.

Unsere höchst dürftige Kenntniss über die Sauerstoffsalze des Iridiums hat C. Birnbaum durch einige Untersuchungen erweitert (Ann. d. Ch. u. Pharm. **136**, 177).

Durch die Einwirkung der schwefligen Säure auf Iridiumoxyd hat sich die Aehnlichkeit des Iridiums mit dem Rhodium, die schon Claus hervorhob, des Weiteren bestätigt.

Das Iridiumoxydhydrat stellte der Vf. aus Natrium-Iridiumchlorid dar, indem er das Salz durch Kalilauge zersetzte

und das blaue Oxydhydrat abwechselnd mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure auswusch, bis es rein war. Wurde dasselbe in Wasser suspendirt und schweflige Säure eingeleitet so färbte es sich anfangs grau, dann schmutzig olivengrün und ebenso war die darüber stehende Lösung gefärbt. Nach mehrmals wiederholtem Zerreiben des schweren Bodensatzes und frischem Einleiten von schwefliger Säure hinterblieb zuletzt ein unlöslicher Rückstand, der über Schwefelsäure zu einer amorphen schwarzbraunen Masse eintrocknete. Diese war zerrieben olivengrün, gab beim Erhitzen Wasser, schweflige und Schwefelsäure und hinterliess schwarzes Iridiumoxyd. In Salzsäure oder Schwefelsäure löste sie sich grün unter Entwicklung schwefliger Säure, durch Salpetersäure wurde sie zu blauem Oxyd; eben so in Kalilauge. Die Analyse ergab die Zusammensetzung des *gewässerten schwefligsauren Iridiumoxyds* $\dot{I}r\ddot{S} + 4\dot{H}$:

	Aequiv.	Ber.	Gef.		
Ir	99	54,12	54,40	55,0	
SO_4	48	26,2	25,68	25,4	
$\dot{H}_4$	36	19,68	—	—	18,9

Die davon abfiltrirte olivengrüne Lösung trübte sich und gab beim allmählichen freiwilligen Verdunsten der schwefligen Säure einen hellgelben krystallinischen Niederschlag; eingedampft hinterliess sie eine braune gummiartige Masse, die noch viel des gelben Salzes enthielt.

Der in Wasser fast unlösliche gelbe Niederschlag löste sich in Säuren unter Entwicklung schwefliger Säure mit grüner Farbe, wurde durch Kalilauge braun und beim Kochen grün, und verhielt sich geglüht wie das vorige Salz. Er bestand aus *gewässertem schwefligsauren Iridiumsesquioxydul* $\dot{I}r\ddot{S}_3 + 6\dot{H}$ und verlor bei 180° sein Wasser.

Dieses Salz verdankt seine Enstehung augenscheinlich der reducirenden Wirkung der schwefligen Säure auf das Oxydsalz und letzteres würde gänzlich durch die dabei entstehende Schwefelsäure zersetzt worden sein, wenn sich von letzterer genug gebildet hätte. Der letzte Verdampfungsrückstand wird daher schwefelsaures Iridiumoxyd gewesen *sein, aber nicht rein genug,* um analysirt werden zu können.

Das schwefligsaure Iridiumsesquioxyd bildet leicht Doppelsalze mit schwefligsauren Alkalien, von denen der Vf. einige untersucht hat.

Das *Natrondoppelsalz* $3\dot{N}a\ddot{S} + \ddot{I}r\ddot{S}_3 + 8\dot{H}$ fällt als bräunlich gelber krystallinischer Niederschlag aus der noch etwas sauren Lösung. Es ist in Wasser kaum löslich, bildet im Exsiccator ein hellbraunes Pulver und verliert bei 150° sein ganzes Wasser.

Das *Kalidoppelsalz* $3\dot{K}\ddot{S} + \ddot{I}r\ddot{S}_3 + 6\dot{H}$ entsteht auf dieselbe Weise wie das vorige und ähnelt diesem bis auf etwas dunklere Farbe in allen Stücken.

Das *Ammoniakdoppelsalz* $3\dot{N}H_4\ddot{S} + \ddot{I}r\ddot{S}_3 + 6\dot{H}$ gleicht dem vorigen.

Die Aehnlichkeit, welche andererseits das Iridium mit Platin besitzt, veranlasste den Vf. zu Versuchen über die Existenz des schwefligsauren Platinoxyds. Er dampfte Platinchlorid mit kohlensaurem Natron ein, wusch den Rückstand mit Wasser, hierauf mit Essigsäure und behandelte das Platinoxydhydrat mit schwefliger Säure. Bald löste es sich völlig mit dunkelbrauner Farbe, die Lösung wurde zuletzt farblos. Als sie nun mit kohlensaurem Kali neutralisirt wurde, fiel ein gelber Niederschlag, der Wasser, Kali, Platin und schweflige Säure enthielt und in Wasser mit hellgrüner Farbe zum grossen Theil löslich war. In Salzsäure löste er sich leicht mit gelber Farbe und gab verdampft Krystalle von Kalium-Platinchlorid, Kalium-Platinchlorür und Chlorkalium. Der Vf. meint, dass das Platin ursprünglich als Oxyd anwesend war, weil die freie schweflige Säure die Oxydation des etwaigen Platinoxyduls während des Abdampfens verhindert haben würde.

IX.

Ueber Alkoholate und Phosphate des Thalliums.

Von

Lamy.

(Compt. rend. t. **59**, p. 780 und t. **60**, p. 741.)

Der Thalliumäthylalkohol $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Tl\end{matrix}\right\}O_2$ ist von mir schon früher (s. dies. Journ. 88, 173) beschrieben worden. Er ist bekanntlich ausgezeichnet durch sein hohes spec. Gewicht (3,55 bei 0°) und sein ausserordentlich starkes Lichtbrechungsvermögen. Brechungsexponent bei 20° für die Linie D des Spectrums = 1,678.

Der Thalliumamylalkohol $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\Tl\end{matrix}\right\}O_2$ auf ähnliche Weise wie die erste Verbindung unter Anwendung von Kartoffelfuselöl dargestellt (s. a. a. O.) ist gleichfalls bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, spec. Gewicht bei 0° = 2,465; Brechungsexponent 1,572 bei 20° für D.

Der Thalliummethylalkohol ist fest.

Die Brechungsexponenten für B und H sind bei dem Thalliumäthylalkohol 1,661 und 1,759 (Differenz 0,098), während diese Differenz bei derselben Temperatur für Schwefelkohlenstoff 0,079 (1,614 und 1,693) ist.

Das Thalliumäthylat ist daher die schwerste, lichtbrechendste und das Licht am stärksten zerstreuende von allen bekannten Flüssigkeiten. Sie erstarrt bei — 3°, während das Thalliumamylat bei — 20° noch flüssig bleibt. Beide können nicht ohne Zersetzung zum Sieden erhitzt werden, beim Destilliren geben sie unter andern merkwürdigen Producten reines Wassertoffgas, Alkohol, das Salz der dem Alkohol entsprechenden Säure und einen reichlichen Rückstand von metallischem Thallium.

Alle drei Verbindungen brennen mit einer mehr oder weniger leuchtenden grünen Flamme und hinterlassen schwarzes Oxyd und einzelne Metallkügelchen. Sie sind löslich in dem *entsprechenden Alkohol* und in gewöhnlichem Aether;

letztere Lösung bleibt klar, wenn der Aether wasserfrei und rein war, ist aber etwas Wasser im Aether oder stand derselbe einige Zeit an der Luft, so giebt er eine gelbliche Lösung, aus der sich allmählich strahlige Krystalle von Thalliumoxydulhydrat abscheiden, die sich in dem lufthaltigen Aether bräunen. Diese Reaction ist sehr empfindlich.

Chloroform löst die drei Alkohole gleichfalls, die zwei flüssigen leichter, als den festen. Die anfänglich klare Flüssigkeit trübt sich aber bald, wird gelblich, dann immer dunkler und scheidet viel krystallisirtes Thalliumchlorür ab. Zu gleicher Zeit entsteht Ameisensäure und eine Substanz, welche gegen die Einwirkung des Lichts sehr empfindlich ist und ihre braune Farbe auch dem Chlorür mittheilt.

Die Thalliumalkohole werden mehr oder weniger leicht durch Wasser oder die Feuchtigkeit der Luft zersetzt. Es scheidet sich dabei Thalliumoxydhydrat ab und der entsprechende Alkohol wird regenerirt. Auch von Säuren werden sie zersetzt, Kohlensäure scheint aber eine feste und bestimmte Verbindung damit zu bilden. Schwefelkohlenstoff wirkt sehr heftig auf die Alkohole und bildet unter andern auch feste Producte mit denselben.

Der Thalliumäthylalkohol wird am besten auf folgende Weise dargestellt. Man bringt unter den Recipienten einer Luftpumpe in eine Schale mit flachem Boden einen grossen Ueberschuss absoluten Alkohol und darüber sehr dünne Blätter von Thallium, wie man sie als Metallspiegel erhält. Die Leere wird hergestellt, damit mit der Luft die Feuchtigkeit und die Kohlensäure entfernt wird. Bei 20—25° löst sich das Thallium sehr rasch zu einem schweren Oel, das unter dem Alkohol liegt und von dem man in 24 Stunden leicht 100 Grm. auf solche Weise darstellen kann. Der Thalliumamylalkohol kann ebenso bei Anwendung von Amylalkohol dargestellt werden. Da seine Bildung aber sehr langsam erfolgt, so ist es besser, man mischt gleiche Aequivalente Amylalkohol und Thalliumäthylalkohol und destillirt bei einer 140° nicht übersteigenden Temperatur. Der Thalliummethylalkohol kann auf diese Weise nicht dargestellt werden, weil er fest ist und als Kruste die Thalliumblätter vor Einwirkung

des oxydirenden Alkoholdampfes schützt. Man erhält ihn aber sehr leicht in der Form eines weissen Niederschlags durch Zusatz von überschüssigem Methylalkohol zu einem der beiden flüssigen Thalliumalkohole.

Da die Alkalimetalle ganz ähnliche Verbindungen mit Alkoholen eingehen, so zeigt sich hier auf's Neue wieder die grosse Aehnlichkeit des Thalliums mit den Alkalimetallen.

Was nun die Verbindungen des Thalliums mit der Phosphorsäure anlangt, so habe ich früher (s. dies. Journ. 88, 375) eine Verbindung beschrieben, welche löslich in Wasser ist (auch hierbei erinnerte ich an die Aehnlichkeit des Thalliums mit den Alkalimetallen). Crookes beschrieb aber ein Thalliumphosphat, welches in Wasser sehr wenig, bei 100° etwa nur $^1/_{30}$ so löslich ist, als das Talliumchlorür. Ich wiederholte deshalb meine Versuche und fand, dass das Thallium mit der Phosphorsäure mehrere Verbindungen eingeht, von denen die meisten sehr löslich und in ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung eben so verschieden sind, als die entsprechenden Alkaliverbindungen. Ich erhielt folgende Verbindungen:

neutrales Phosphat $PO_5, 2TlO, HO + HO$,
saures Phosphat $PO_5, TlO, 2HO$,
basisches Phosphat $PO_5, 3TlO$,
neutrales Pyrophosphat $PO_5, 2TlO$,
saures Pyrophosphat PO_5, TlO, HO,
Metaphosphat PO_5, TlO.

Alle diese Salze sind weiss, fast alle löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol. Sie unterscheiden sich von den Alkali-Phosphaten dadurch, dass sie durch Salzsäure als weisses Pulver gefällt werden und auch durch Salpetersäure, wenn die Lösungen nicht warm und nicht zu verdünnt sind. Ferner geben die Thalliumphosphate und Pyrophosphate mit den Alkalien einen weissen Niederschlag von dreibasischem Phosphat, während sie von kohlensauren Alkalien, selbst bei Gegenwart der Aetzalkalien, nicht gefällt werden.

Das neutrale Thalliumphosphat wird erhalten, wenn man gewöhnliche Phosphorsäure in der Siedehitze mit kohlensaurem Thallium sättigt. Es ist so löslich in Wasser, dass man seine Lösung bis zur Syrupsdicke abdampfen kann, ohne dass sie

krystallisirt. Es reagirt alkalisch. Beim Erhitzen verliert es alles Wasser und liefert eine glasige Masse von neutralem Pyrophosphat. Dasselbe Salz kann man auch ohne Krystallwasser darstellen, es ist dann ebenso, wie das entwässerte Oxyd, viel weniger löslich. Fügt man demselben Phosphorsäure bis zur deutlichen sauren Reaction zu, so erhält man das sehr lösliche saure Phosphat, welches in schönen perlmutterglänzenden Blättern krystallisirt. Es giebt beim Glühen 1 oder 2 Aeq. Wasser ab und verwandelt sich in saures Pyrophosphat oder in Metaphosphat.

Das basische Thalliumphosphat entsteht durch Zusatz eines Alkali, z. B. Ammoniak zur Lösung eines der beiden vorhergehenden Phosphate. Es ist sehr wenig löslich in Wasser, schmilzt erst bei Rothglühhitze und erstarrt beim Abkühlen zu einer weissen krystallinischen Masse, deren spec. Gew. 6,8 bei 10° ist.

Die Existenz dieses unlöslichen Salzes zeigt, dass dem Thallium bei aller Aehnlichkeit, welche es mit den Alkalimetallen hat, doch noch eine charakteristische Eigenschaft der schweren Metalle zukommt.

Das neutrale Pyrophosphat, wie oben angegeben dargestellt ist löslich und krystallisirt in prachtvollen durchscheinenden schiefen Prismen.

Das saure Pyrophosphat entsteht bei geeignetem Erhitzen aus dem sauren Phosphat; es ist löslicher als das vorhergehende.

Das Metaphosphat entsteht endlich bei starkem Glühen des sauren Phosphats oder des Ammoniumthalliumphosphats. Es ist sehr wenig löslich im ersteren, sehr löslich im zweiten Falle. Die Ammoniumverbindung erhält man durch Einwirkung von Ammoniak auf die oben erwähnten Phosphate.

Eine weitere Aehnlichkeit des Thalliums mit den Alkalimetallen besteht ferner darin, dass es auch lösliche Arseniate bildet, welche den entsprechenden Phosphaten durchaus ähnlich sind. Es ist demnach das Thallium mit vollem Rechte an die Seite der Alkalimetalle und nicht neben das Blei zu stellen.

X.

Quantitative Bestimmung von Schwefel, Phosphor und Halogenen in organischen Substanzen auf nassem Wege.

Carius hat seine früher beschriebene Methode, den Schwefel in organischen Verbindungen durch Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr zu oxydiren, nachträglich so modificirt, dass es nun möglich ist, auch bei den sonst nicht vollständig auf diese Weise oxydirbaren Schwefelverbindungen dennoch auf rein nassem Wege allen Schwefel in Schwefelsäure überzuführen und aus der Lösung als Barytsulfat direct zu gewinnen. (Ann. d. Chem. u. Pharm. **136**, 129.)

Die vollständige Oxydation gelingt nämlich durch zweifach chromsaures Kali und Salpetersäure von 1,4 spec. Gew., wobei die Temperatur bis 200° und 250° ohne Gefahr der Explosion gesteigert werden kann, was bei blosser Salpetersäure nicht thunlich ist. Die Ursache davon liegt darin, dass die entstandene salpetrige Säure von der Chromsäure wieder in Salpetersäure verwandelt wird und so von Neuem zur Wirkung gelangt, wodurch der zu starke Druck der salpetrigen Säure auf die Röhrenwände verhütet wird.

Die Verhältnisse wählt man so, dass aus dem reinen umkrystallisirten Kalibichromat sich salpetersaures Kali und Chromoxydnitrat bilden können und ein kleiner Ueberschuss davon vorhanden ist. An Salpetersäure ist das 3—4fache Gewicht vom Kalibichromat erforderlich, ein Ueberschuss davon aber unschädlich.

Die Zurichtung des Rohres mit dem Inhalt geschieht so, wie der Vf. sie früher beschrieben: Das unten zugeschmolzene Stück eines Verbrennungsrohrs von 10—12 Millim. lichtem Durchmesser, wie es zu Elementaranalysen gebräuchlich ist, wird mit der in ein sehr dünnwandiges Glaskügelchen eingeschmolzenen Substanz und der nöthigen Menge Salpetersäure und Kalibichromat beschickt und nachdem durch Kochen die Luft ausgetrieben ist, an einer Stelle zugeschmolzen, die von dem *untern Ende des Rohrs* noch einmal so weit entfernt ist

als die Oberfläche der Salpetersäure. (Das Nähere ist zu finden in Ann. d. Chem. u. Pharm. **116**, 1.)

Die aus der Röhre nach erfolgter Oxydation entleerte braun-grüne Flüssigkeit wird auf ihr 8—10faches Volum verdünnt, mit etwa 5—10 C.C. Alkohol vermischt eine Stunde erwärmt und die nun violette Lösung mit Chlorbaryum gefällt. Der schwefelsaure Baryt ist chromfrei.

Obwohl der Phosphor in organischen Substanzen sich auf diese Weise nach den bisherigen Erfahrungen ebenfalls ganz oxydiren lässt, so wird doch die Trennung der Phosphorsäure vom Chromoxyd so umständlich und weniger genau, dass man für diesen Zweck lieber die eben so genaue Methode mit blosser Salpetersäure wählt und falls in derselben Substanz auch Schwefel zu ermitteln ist, für letzteren eine Sonderprobe nimmt.

Die Genauigkeit der Bestimmung des Phosphors erstreckt sich jedoch ebenfalls wie die des Schwefels nicht auf gewisse Verbindungen, z. B. auf die des Phosphors mit organischen Radicalen, wie Triäthylphosphinoxyd etc., und für diese hat der Vf. als einzig zweckentsprechendes Oxydationsmittel die Behandlung mit Schwefelsäure und jodsaurem Silber bei 180° ausfindig gemacht. Man nimmt vom jodsauren Silber wenigstens $^1/_5$ mehr als dem nach der Gleichung $AgJO_6 = AgJ + O_6$ erforderlichen Sauerstoff entspricht und an reinem Schwefelsäurehydrat das doppelte Volum vom jodsauren Silber. Nach beendigter Erhitzung wird der Inhalt der Röhre in kaltes Wasser gebracht, von dem Unlöslichen (AgJ, unzersetztes jodsaures Silber, Glassplitter des Kügelchens, in welchem die Substanz war) abfiltrirt, das Filtrat mit schwefliger Säure erhitzt, um das etwa gelöste jodsaure Silber in Jodsilber zu verwandeln und schliesslich in der filtrirten Flüssigkeit mit Magnesiamixtur gefällt.

Bei dieser Gelegenheit kann man auch Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff der organischen Substanz ermitteln, wenn man verfährt, wie Ladenburg angegeben hat. (S. dies. Journ. **96**, 346.)

Chlor, Brom und Jod lassen sich sowohl mit blosser Salpetersäure, als auch unter Zusatz von Silbernitrat in den Verbindungen aus der Reihe der Fettkörper sicher und genau be-

stimmen, dagegen nicht in den Verbindungen der sogen. aromatischen Körper. Für die gelangt man indess bei Anwendung von Salpetersäure (1,4 spec. Gew.), Kalibichromat und Silbernitrat zum Ziele, wenn bis 200° erhitzt wird. Um das Chlorsilber frei von chromsaurem Silber zu erhalten, wird der stark mit Wasser verdünnte Röhreninhalt mit Alkohol behandelt (s. oben).

Bei Ermittelung des Jods ist eine Vorsichtsmassregel anzuwenden, welche das bei der Oxydation entstandene jodsaure Silber betrifft. Man mischt nämlich etwas schweflige Säure zu der aus der Röhre entleerten und verdünnten Flüssigkeit, um das Jodsilber auszufällen und erreicht hierdurch zugleich die Reduction der noch vorhandenen Chromsäure.

XI.

Einige Abkömmlinge des Acetylens.

Ueber diese theilt M. Berend Folgendes mit (Ann. der Chem. u. Pharm. **135**, 257):

Ausser den von Berthelot aufgefundenen Jodverbindungen des Acetylens (s. dies. Journ. **92**, 419) lässt sich noch eine dritte $C_4H_2J_4$ darstellen, welche man auf folgende Weise erhält. Aethylenbromid wird mit einer 2 Aeq. Kalihydrat enthaltenden alkoholischen Kalilösung erhitzt, (wodurch $C_2H_4Br_2$ in C_2H_3Br übergeht), das entweichende Gas C_2H_4Br in einem weiten Gefäss mit einer gleichen weingeistigen Kalilösung behandelt und das aus dem aufrecht stehenden Kühler entweichende Acetylengas C_2H_2 in ammoniakalische Silberlösung geleitet. Das hierbei entstehende höchst explosive Acetylensilber schüttelt man mit ätherischer Jodlösung bis zur Entfärbung und verdunstet die ätherische Lösung. Dann hinterbleiben schwach gelbliche Krystalle von höchst widrigem Geruch und die Augen stark angreifend, welche über Chlorcalcium getrocknet aus $C_4H_2J_4$ bestehen, bei 74° sich bräunend schmelzen, bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig sind und leicht in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol sich lösen. Wenn Reboul's Formel

für das Acetylensilber $\left.\begin{matrix}C_2HAg\\C_2HAg\end{matrix}\right\} + Ag_2O$ richtig ist, so entsteht dieses Jodid durch Eliminirung alles Silbers $\left.\begin{matrix}C_2HJ\\C_2HJ\end{matrix}\right\} + J_2$.

Durch alkoholische Kalilösung zerfällt dieses Jodid wesentlich in Acetylen, aber nebenbei bildet sich auch eine jodhaltige, leicht flüchtige Verbindung, die wahrscheinlich C_2HJ ist, aber nur in zu geringer Menge erhalten wird, um sie analysiren zu können.

Durch überschüssiges Brom wird die ätherische Lösung des Acetylenjodids unter Entwicklung von Bromwasserstoff und Jod zersetzt und man erhält schöne weisse, gewürzhaft riechende Krystalle $\left.\begin{matrix}C_2BrJ\\C_2BrJ\end{matrix}\right\}$JBr, die bei etwa 100° schmelzen, stärker erhitzt Jod ausgeben und sich in denselben Mitteln lösen, wie das Acetylenjodid.

Durch Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische weingeistige Lösung von Acetylenjodid bildet sich eine Verbindung $\left.\begin{matrix}C_2HNO_2\\C_2HJ\end{matrix}\right\} + J_2$, die in gelben seideglänzenden Nadeln gewonnen wird, aber sehr leicht zersetzlich ist und selbst im Vacuo rothe Dämpfe ausgiebt. Schliesslich bestehen die so aufbewahrten glanzlos gewordenen Krystalle aus C_2HJ_3.

Brom verhält sich ganz anders als Jod zu Acetylensilber. Es zersplittern sich die beiden Atome Acetylen sofort, und zuerst entsteht das Gas des einfach gebromten Acetylens (s. d. Journ. 88, 331), dann im Destillat ein Oel C_2HBr_3 und schöne farblose Krystalle $C_2HBr_3.HBr$. Das Oel ist in Alkohol und Aether beliebig löslich und zersetzt sich beim Destilliren. Die Krystalle riechen angenehm, schmelzen bei 42°, lösen sich in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol leicht, und verwandeln sich mit reducirenden Stoffen wieder in Acetylen.

Von den beiden Wasserstoffatomen des Acetylens lassen sich beide durch Halogene oder Silber vertreten, keines aber durch Alkoholradicale. Die Verbindung, welche Silber und Brom gleichzeitig enthält, kann in folgender Weise dargestellt werden. Man tröpfelt Bibromäthylenbromid in siedende wein-

geistige Kalilösung und verdichtet das Uebergehende in kaltem Alkohol, welcher dann $C_2H_2Br_2$, C_2H_2 und C_2HBr gelöst enthält. Wird diese Lösung mit Alkohol und Ammoniak stark verdünnt und mit ammoniakalischer Silberlösung tropfenweis vermischt, so scheidet sich anfangs ein höchst explosiver bromhaltiger Niederschlag aus, dann entstehen Krystalle; sobald dies stattfindet, sondert man die Lösung und fällt sie vollständig durch die Silberlösung aus. Die Krystalle, die hierbei nun ausfallen bestehen aus $\left.\begin{matrix} C_2BrAg \\ C_2BrAg \end{matrix}\right\} + AgBr + 4H_2O$. Sie sind zarte weisse Nadeln vom Glanz des metallischen Silbers, die gerieben oder mit concentrirten Säuren in Berührung heftig explodiren, im Vacuo ihr Wasser abgeben und dann noch leichter explodiren.

Durch Behandlung des gebromten Acetylensilbers mit ätherischer Jodlösung erhält man aus dem verdunstenden Aether Krystalle, die bei 100° schmelzen und ganz den oben erwähnten $C_4Br_2J_2 + JBr$ gleichen, aber nicht untersucht werden konnten. Ihre Entstehung würde im Einklang mit der vermutheten gleichen Zusammensetzung sich leicht durch die Gleichung erklären $\left.\begin{matrix} C_2BrAg \\ C_2BrAg \end{matrix}\right\} + AgBr + 6J = 3AgJ + \left.\begin{matrix} C_2BrJ \\ C_2BrJ \end{matrix}\right\} + JBr$.

XII.

Die Bildung von Acetylen bei unvollständigen Verbrennungen

hat Berthelot (Compt. rend. t. **62**, p. 94) untersucht, und zwar in Bezug auf die Verbrennung von Aethylen, Chloräthyl, Propylen, Methyläther, Sumpfgas, Aethyläther, Amylen, Benzol u. s. w.

Füllt man nämlich eine Röhre von 300 C.C. Inhalt mit einem der Gase oder einigen Tropfen der erwähnten leichtflüchtigen Flüssigkeiten, setzt dann etwas ammoniakalische Kupferchlorürlösung hinzu und entzündet nun das Gas, indem die Röhre horizontal gehalten und dabei so bewegt wird, dass

die Kupferlösung die Wandungen der Röhre möglichst viel benetzt, so bildet sich in der Nähe der Flamme sofort ein rother Niederschlag, Acetylenkupfer. Hierbei wird jedoch bei weitem nicht alles Acetylen gebunden, der grösste Theil verbrennt, ehe er mit dem Reagens in Berührung gekommen.

Indessen nicht nur bei Verbrennungen in halbgeschlossenen Gefässen bildet sich Acetylen, sondern es tritt überall da auf, wo organische Substanz unter Abscheidung von Russ verbrennt. Saugt man z. B. die Verbrennungsluft einer Flamme in einen darüber gehaltenen Kolben und bringt darauf in den letzteren etwas ammoniakalische Kupferchlorürlösung, so bildet sich gleichfalls der charakteristische rothe Niederschlag. Besonders mit Aether, Benzol, Terpentinöl, Petroleum, Rüböl, Stearinsäure und Naphtalin gelang der Versuch deutlich. Es ist dies bei Benzol und Naphtalin deshalb von ganz besonderem Interesse, weil bis jetzt es noch nicht geglückt war, durch Wirkung der Wärme allein diese Kohlenwasserstoffe in Acetylen überzuführen. Leuchtgas giebt unter denselben Umständen sowohl mit leuchtender Flamme, als mit der nicht leuchtenden des Bunsen'schen Brenners sehr merkbare Mengen Acetylen. Es erklärt sich hieraus auch der specifische Geruch solcher Localitäten, in denen Gas gebrannt wird. Nun wirkt das Acetylen zwar nicht schädlich auf den Organismus, wenigstens nicht mehr als alle anderen Kohlenwasserstoffe, aber es beweist, dass die Verbrennung nicht vollständig vor sich gegangen und in Folge dessen merkliche Mengen des so giftigen Kohlenoxydes vorhanden sein müssen.

Vom theoretischen Standpunkte aus ist das allgemeine Auftreten des Acetylens nicht ohne Interesse. Besonders steht diese Thatsache dem Axiom gegenüber, nach welchem von den Kohlenwasserstoffen bei unvollständiger Verbrennung zuerst aller Wasserstoff mit Abscheidung von Kohle verbrenne, denn bei der unvollständigen Verbrennung des Naphtalins $C_{20}H_8$ muss der Kohlenstoff wenigstens theilweise eher verbrennen als der Wasserstoff, um das wasserstoffreichere Acetylen C_4H_2 liefern zu können:

$$C_{20}H_8 = 4C_4H_2 + C_4.$$

Die Verbrennung der Kohlenwasserstoffe geht nicht auf einmal vor sich, sondern ist die Folge einer Reihe von Zersetzungen, von denen die ersten den betreffenden Körpern eigenthümlich, die späteren allen gemeinschaftlich sind. So ist z. B. das erste Product der unvollständigen Verbrennung des Alkohols Aldehyd, und dann treten die allgemeinen Producte Wasser und Kohlensäure auf. Bis jetzt waren diese letzteren die beiden einzigen bekannten Producte der Art, jetzt hat man als drittes noch das Acetylen hinzuzufügen.

XIII.

Ueber Allylenverbindungen.

Das zu seinen Untersuchungen über diesen Gegenstand erforderliche Allylen bereitete Dr C. Liebermann (Ann. der Chem. u. Pharm. **135**, 266) ganz auf analoge Art wie Berend das Acetylen (s. dies. Journ. **98**, 42) durch Behandlung von Brompropyen, $C_3H_6Br_2$, mit alkoholischer Kalilösung. Das Allylen, welches als Homologon des Acetylens viele Eigenschaften des letzteren theilt, besitzt auch die, eine ammoniakalische Silberlösung zu fällen, und dieser Silberniederschlag diente dem Vf. als Ausgangspunkt seiner Versuche.

Das *Allylensilber*, C_3H_3Ag, fällt als weisser leichter krystallinischer Niederschlag, der feucht sehr leicht, trocken weniger vom Licht verändert und durch Säuren unter Entweichen von Allylen schnell zersetzt wird. Es ist nicht besonders explosiv, sondern verpufft bei 150 °, ohne zu schmelzen, zu einer schwammigen kohligen Masse. Bei 60—70 ° lässt es sich ohne erheblichen Verlust an Kohlenwasserstoff trocknen.

Schüttelt man das Allylensilber mit wässeriger Lösung von Jod in Jodkalium, so wird es zersetzt und beim Erhitzen geht mit den Wasserdämpfen ein übelriechendes Oel über, bei Anwendung überschüssigen Jods aber setzen sich im Hals der Retorte oder im Kühler weisse Krystalle ab. Das gereinigte Oel ist von 1,7 spec. Gewicht, siedet bei 98 °, hat den stechenden und Augen reizenden Geruch des Jodacetylens,

löst sich wenig in Wasser und Alkohol, aber leicht in Aether und Eisessig. Es brennt nicht, löst Jod mit rother Farbe, die bald verschwindet, Brom unter Zischen oder Entzündung und wird durch Kalilauge, Natrium und Aethernatron nicht verändert. Mit Zink und Salzsäure entwickelt es Allylen. Die Zusammensetzung ist $\mathfrak{C}_3H_3J$ also die des *Monojodallylens*.

Es existirt noch eine Verbindung mit mehr Jod, welche man am besten durch Behandlung des Allylensilbers mit ätherischer Jodlösung, so lange diese noch entfärbt wird, erhält; man fügt dann noch eben so viel Jod, als verbraucht ist, hinzu und stellt die Lösung bei Seite. Nach etwa 8 Tagen wird das überschüssige Jod durch verdünnte Kalilauge beseitigt und der Aether verdunstet. Die unter Lichtabschluss völlig farblos anschiessenden Krystalle haben die Zusammensetzung $\mathfrak{C}_3H_3J.\ J_2$, färben sich im Sonnenlicht augenblicklich braun, lassen sich nur über Chlorcalcium trocknen, schmelzen bei etwa 64 ° C. und zersetzen sich bei 78 °, lösen sich leicht in Chloroform, weniger in Benzin, noch weniger in Alkohol. Mit Kalihydrat gerieben geben sie $\mathfrak{C}_3H_3J$ aus.

Mit Brom verbindet sich das Monojodallylen unter Zischen zu einem schweren Oel, welches durch verdünnte Kalilauge gereinigt die Zusammensetzung $\mathfrak{C}_3H_3J.\ Br_2$ besitzt: Monojodallylenbibromid.

Wird feuchtes Allylensilber unter Wasser mit Brom geschüttelt, so zersetzt es sich sofort und bildet die Verbindung $\mathfrak{C}_3H_3Br_3$, die beim Destilliren mit den Wasserdämpfen übergeht, sich aber leicht zersetzt. Für sich ist das Monobromallylenbibromid nicht ohne Zersetzung flüchtig, sondern zerfällt dabei in Allylenbibromid $\mathfrak{C}_3H_4Br_2$, was der Vf. so erklärt: $2\mathfrak{C}_3H_3Br_3 = \mathfrak{C}_3H_2Br_2,\ Br_2 + (HBr + \mathfrak{C}_3H_3Br)$. Durch Kalilauge wird das Allylenbibromid in ein penetrant riechendes Gas zerlegt, welches wahrscheinlich C_3H_3Br ist.

Propargyläthyläther. Mit diesem Namen belegt der Vf. eine Verbindung, welche aus dem Allylen durch Wasserstoffentziehung entsteht und noch die Eigenschaft besitzt, ein Atom ihres restirenden Wasserstoffgehalts gegen Silber auszuwechseln. Man gewinnt diese Verbindung sowohl aus dem nach

Würtz durch Behandlung des Brompropylens mit weingeistiger Kalilösung entstehenden $C_3H_4Br_2$, wie auch aus dem damit isomeren Zersetzungsproduct des Tribromallylen. Beide liefern bei Behandlung mit Kaliumalkoholat die Verbindung C_3H_3Br und diese setzt sich mit überschüssigem Kaliumalkoholat in den Propargyläthyläther um: $C_3H_3Br + C_2H_5K\Theta = KBr + \left.\begin{matrix}C_3H_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$. Wenn das alkoholische Destillat durch Zusatz von Wasser von etwas bromhaltigem Oel befreit ist, so liefert es mit ammoniakalischer Silberlösung die erwähnte Silberverbindung $\left.\begin{matrix}C_3H_2Ag\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$. Diese scheidet sich als voluminöse weisse Masse aus, welche mit Alkohol und Aether gewaschen und unter Lichtabschluss im Vacuo getrocknet wird. Sie ähnelt dem Allylensilber, riecht aber weit intensiver, schmilzt vor dem Verpuffen und giebt mit Wasser gekocht einen Silberspiegel. Sie wird ohne Aufbrausen von Säuren zerlegt und dabei kommt der heftige widerliche Geruch des Aethers zum Vorschein, welcher auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt. Derselbe, durch Schwefelsäure abgeschieden, ist leichter als Wasser, siedet bei 72°, fällt die in Ammoniak unlösliche Silberverbindung wieder aus und besteht aus $\left.\begin{matrix}C_3H_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$.

Gegen Jod und Brom verhält sich die Silberverbindung wie das Allylensilber. Sie tauscht zuerst das Silberatom gegen Halogene aus und nimmt fernerhin noch mehr Halogen in sich auf.

Den Monojodpropargyläthyläther $\left.\begin{matrix}C_3H_2J\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$ erhält man durch Behandlung der Silberverbindung mit Jod-Jodkaliumlösung bis zur Entfärbung und Destillation der Flüssigkeit. Das Oel, wasserhell und unangenehm riechend, krystallisirt bei niedriger Temperatur.

Die Jodverbindung desselben $\left.\begin{matrix}C_3H_2J.J_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$ bildet nicht Krystalle, sondern ein zähes gelbliches Oel, welches leicht Jod abgiebt.

Die Bromverbindung $\left.\begin{matrix}C_3H_2J.Br_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ ist ebenfalls ein gelbes Oel.

Auch kann man statt des Aethyls das Methyl in die Gruppe des Allylens einführen, wenn man die obigen Bromüre mit Methylalkoholat-Kalium behandelt. Die Verbindung $\left.\begin{matrix}C_3H_2Ag\\CH_3\end{matrix}\right\}O$ ist citronengelb, gallertartig und verhält sich gegen Reagentien wie die entsprechende Aethylenverbindung. Die Jodverbindung $\left.\begin{matrix}C_3H_2J\\CH_3\end{matrix}\right\}O$ krystallisirt in schönen Nadeln.

Ob die Niederschläge, welche die Propargyläther mit ammoniakalischem Kupferchlorür geben, die kupferhaltigen Aether seien, ist noch zu entscheiden.

XIV.

Beiträge zur Kenntniss des Allylens

veröffentlicht Oppenheim (Compt. rend. t. **61**, p. 855), indem er die Wirkung von Sauerstoffsalzen auf die Verbindungen des Allylens mit Jod, Brom und Jodwasserstoff bespricht.

Das zu den Versuchen nöthige Jodallylen $C_3H_4J_2$ wurde in grösserer Menge dadurch erhalten, dass Allylen und Jod, in Jodkalium gelöst, in zugeschmolzenen Gefässen beinahe zwei Monate lang dem Lichte ausgesetzt wurden. Nachdem es mit verdünnter Kalilauge gewaschen worden, stellt es ein fast farbloses Oel dar, welches zwischen 196° und 200° destillirt. Es siedet bei 198° und hat das spec. Gew. 2,62. Im Lichte wird es braun, von Silbersalzen, sowohl dem essigsauren wie oxalsauren, wird es nur schwierig angegriffen. Beim Erhitzen mit diesen Salzen und Aether oder Eisessigsäure in zugeschmolzenen Röhren wird es fast ganz verkohlt, indem nur wenige Tropfen einer jodhaltigen Flüssigkeit in der Masse übrig bleiben, augenscheinlich nur unzersetzte Substanz.

Eine alkoholische Lösung von essigsaurem Kali zersetzt das Jodallylen unter Abscheidung von Allylen und Essigsäure, welche letztere mit dem Alkohol Essigäther bildet. Der zur

Bildung der Essigsäure nöthige Wasserstoff muss aus dem Jodallylen unter Bildung von $C_3H_2J_2$ oder C_2HJ frei werden, doch waren diese oder ähnliche Körper bis jetzt noch nicht nachweisbar.

Das Dibromallylen verhält sich mit Silbersalzen wie das Jodür. Das Tetrabromür wirkt auf die alkoholische Lösung von essigsaurem Kali nach der Gleichung

$$C_3H_4Br_4 + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O =$$

$$C_3H_3Br_3 + KBr + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Hiernach verhält sich das Tetrabromallylen nicht wie das Bromür eines Kohlenwasserstoffs, sondern wie das Bromhydrat eines gebromten Kohlenwasserstoffs, nämlich wie das gebromte bromwasserstoffsaure Propylen $C_3H_3Br_3HBr$. Im Bromallylen ist das Brom in das Radical eingetreten, desshalb hier wie bei dem Jodallylen das den Substitutionsproducten ähnliche Verhalten, die ihr Brom nicht gegen den Rest H_2O auswechseln.

Das dreifach gebromte Propylen $C_3H_3Br_3$ stellt, nach der eben beschriebenen Weise dargestellt, eine sehr beständige farblose Flüssigkeit dar, deren Siedpunkt zwischen 183°—185° liegt, wodurch sich dieser Körper von einem von Liebermann kürzlich aus dem Allylensilber C_3H_3Ag durch Brom erhaltenen isomeren unterscheidet, welcher sich beim Sieden völlig zersetzt und als einfach gebromtes Dibromallylen $C_3H_3Br.Br_2$ angesehen werden kann.

Im Licht verwandelt sich das dreifach gebromte Propylen, mit Brom gemischt, in eine, in Alkohol schwer, in Aether und Schwefelkohlenstoff leicht lösliche feste Substanz von der Zusammensetzung $C_3H_3Br_3.Br_2$ um, in dreifach gebromtes Dibrompropylen. Aus ätherischer Lösung krystallisirt es in geraden rhombischen Prismen, welche durchsichtig und farblos sind, stark glänzen und eine Grösse bis zu 3 Mm. erreichen.

Bringt man eine concentrirte Lösung von Jodwasserstoffsäure in ein mit Allylen gefülltes Gefäss, so bildet sich unter Freiwerden von Wärme ein schweres Oel von charakteristischem Geruch, zweifach jodwasserstoffsaures Allylen,

$C_3H_4J_2H_2$, welches sich beim Sieden unter Abscheidung von viel Jod zersetzt. Das spec. Gew. wurde, abweichend von Semenoff's Angaben, zu 2,15 gefunden. Essigsaures Kali liefert eine harzige Masse, alkoholische Kalilösung verwandelt es in einfach jodwasserstoffsaures Allylen C_3H_4JH, welches bei 93°—103° siedet und demnach dem isomeren Jodallyl sehr ähnlich ist.

XV.

Ueber einen neuen Alkohol, in welchem der Kohlenstoff theilweise durch Silicium ersetzt ist.

Von

Friedel und Crafts.

(Compt. rend. t. 61, p. 792.)

Bekanntlich liefert Frankland's Stannteträthyl mit Jod oder Salzsäure unter Auswechslung mehrerer Atome Aethyl gegen eben so viel Jod- oder Chloratome, Aethyljodür oder Aethylchlorür.

Ganz anders verhält sich das von uns vor einigen Jahren untersuchte Siliciumäthyl, welches weit mehr in die Nähe der gesättigten Kohlenwasserstoffe als in die der metallorganischen Verbindungen zu stellen ist.

Leitet man Chlor durch ein mit Siliciumäthyl gefülltes mittelst kaltem Wasser abgekühltes Gefäss, so färbt sich zuerst die Flüssigkeit gelb, wird dann plötzlich wieder farblos und entwickelt eine bedeutende Menge Salzsäuregas, ohne dass Aethylchlorür frei würde.

Unterbricht man nach verhältnissmässig kurzer Zeit die Operation, trennt die Producte durch fractionirte Destillation und setzt den unter 160° siedenden Theil von Neuem der Wirkung von Chlor aus, welches Verfahren man mehrmals wiederholt, so erhält man endlich eine ziemlich beträchtliche Menge gechlorter Producte, welche zwischen 180° und 220° sieden. Wir hofften zwar, aus diesem Gemisch leicht das einfach gechlorte Siliciumäthyl erhalten zu können, doch gelang es nur nach sehr oft wiederholten Destillationen, eine kleine Quanti

tät einer bei 185° siedenden Flüssigkeit darstellen zu können, deren Zusammensetzung der Formel $Si\text{C}_8H_{19}Cl$ entsprach.

Der grösste Theil des Products ging erst zwischen 190° und 195° über, und seine Zusammensetzung entspricht genau einem Gemisch aus gleichen Aequivalenten von einfach- und doppeltgechlortem Siliciumäthyl. Es scheint hier also ein Analogon mit den von Bauer für das Bromäthylen und Brompropylen angegebenen Thatsachen vorhanden zu sein.

Der bei noch höherer Temperatur übergehende Theil nähert sich in seiner Zusammensetzung dem zweifach gechlorten Siliciumäthyl. Bei 230° musste die Destillation unterbrochen werden, da bei dieser Temperatur die noch im Kolben befindliche Masse anfing, sich zu bräunen, und sich unter Ausgabe von salzsauren Dämpfen, die mit einem brennbaren chlorhaltigen Körper gemischt waren, zu zersetzen.

In Anbetracht der Schwierigkeit, die der Trennung der verschiedenen Chlorüre von einander entgegensteht, versuchten wir die letzteren in andere, besser zu verwerthende Producte, umzuwandeln, und sind auch nach verschiedenen vergeblichen Versuchen dahin gelangt, zwei Derivate des einfach gechlorten Siliciumäthyls derstellen zu können.

Der zwischen 180° und 200° übergehende Theil wurde mit essigsaurem Kali und Alkohol in zugeschmolzenen Röhren erhitzt; zur Beendigung der Einwirkung ist zwar eine ziemlich hohe Temperatur nöthig, indessen hat man dann auch die Trennung beider Chlorüre erreicht. Zuerst wird das zweifach gechlorte Siliciumäthyl angegriffen, und lässt man die Temperatur nicht über 130—140° steigen, so findet man unter den gebildeten gechlorten Producten das unveränderte einfach gechlorte Siliciumäthyl wieder.

Um es abzuscheiden setzt man zu dem Inhalt der Röhre so viel Wasser zu, bis sich eine ölige Flüssigkeit absondert, die man nach ein- bis zweimaligem Waschen mit Wasser mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, in welcher das Siliciumäthyl mit seinen Chlorderivaten unlöslich ist, wogegen das entstandene Acetat und das Siliciumtriäthyloxyd

$$\left.\begin{matrix}Si(C_2H_5)_3\\Si(C_2H_5)_3\end{matrix}\right\}O$$

entstanden durch die Wirkung des essigsauren Kalis auf das doppeltgechlorte Siliciumäthyl, darin sich lösen. Der unlösliche Theil wird decantirt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und destillirt, wobei der bei weitem grösste Theil zwischen 180—190° übergeht. Dieser Theil des Destillats wird von neuem in eine Röhre mit essigsaurem Kali in alkoholischer Lösung eingeschlossen und mehrere Stunden auf 180° erhitzt. Alsdann findet man am Boden der Röhre Chlorkalium abgesetzt, beim Oeffnen der Röhre entweicht nicht, wie beim ersten Male, Gas in merkbarer Quantität. Durch Behandeln mit Wasser und dann mit Schwefelsäure wird das Chlorkalium sowie etwa unzersetztes Chlorür entfernt, dann die Schwefelsäure behutsam decantirt und die Flüssigkeit langsam in eine zur Vermeidung von Hitze hinlänglich grosse Wassermenge eingeschüttet. Die abgeschiedene Flüssigkeit siedet nach dem Reinigen und Trocknen constant bei 208—214°, riecht schwach nach Aether und Essigsäure und brennt unter Abscheidung weisser Kieselsäureflocken mit leuchtender Flamme.

Dies ist das einfachgechlorte Siliciumäthyl, in welchem das Chlor durch das einatomige Radical Oxacetyl des essigsauren Kali's ersetzt ist, oder auch Essigsäure-Aether, in welchem die Verbindung $Si\overline{C}_8H_{19}$ die Rolle eines einatomigen Radicals spielt:

$$\left.\begin{matrix} Si\overline{C}_8H_{19} \\ \overline{C}_2H_3O \end{matrix}\right\} O$$

Behandelt man diesen Körper bei 120 — 130° mit einer verdünnten alkoholischen Kalilösung (mit wässeriger Lösung gelingt es selbst bei längerem Erhitzen auf 180° nicht) so erhält man eine kampherartig riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei 190° siedet und deren Zusammensetzung der Formel

$$\left.\begin{matrix} Si\overline{C}_8H_{19} \\ H \end{matrix}\right\} O$$

entspricht, also das dem angewendeten Acetat entsprechende Hydrat darstellt. Natrium löst sich darin unter Wasserstoffentwicklung und Ausscheidung einer gallertartigen Substanz, die auf Zusatz von Wasser unter Bildung der ursprünglichen Substanz wieder verschwindet, wobei die Lösung alkalisch wird.

In dem Wasser, mittels welchem man die Substanz von der alkoholischen Kalilösung getrennt hat, ist es leicht, durch Sättigen mit Salzsäure und Eindampfen und Ausziehen mit absolutem Alkohol essigsaures Kali nachzuweisen.

Aus allem dem geht eine grosse Aehnlichkeit zwischen dem Siliciumäthyl und den gesättigten Kohlenwasserstoffen der Reihe $\mathrm{C_nH_{m+2}}$ hervor.

Das Silicium in dem ersten dieser Körper wirkt wie Kohlenstoff und wird von diesem so fest gehalten, dass man nur mittels der stärksten Oxydationsmittel eine Trennung erreichen kann. Andererseits ist die in dem Siliciumäthyl enthaltene Zahl von Wasserstoffatomen dieselbe, wie sie es in dem Nonylhydrür sein würde, also in dem gesättigten Kohlenwasserstoff, der dieselbe Zahl vieratomiger Elemente enthält:

$$\mathrm{SiC_8H_{20}} = \mathrm{Si(C_2H_5)_4}\ ;\ \mathrm{C_9H_{20}} = \mathrm{C(C_2H_5)_4}.$$

Zwar soll durch diese Formeln nicht auf eine Analogie in der Zusammensetzung der beiden Körper hingedeutet sein, obgleich die Möglichkeit eines Nonylhydrürs von der angegebenen Zusammensetzung nicht geleugnet werden kann, aber die eben angeführten Zahlenverhältnisse, sowie das Verhalten des Siciliumäthyls und seines Chlorderivats, welches mit dem der von Pelouze und Cahour's in ihren Studien über die amerikanischen Erdöle beschriebenen Hydrüre parallel geht, reichen unsrer Ansicht nach vollständig hin, den neuen Alkohol und das Essigsäuresalz, aus dem er entstanden, als *Siliconanylhydrat* und essigsaures Siliconanyl zu bezeichnen.

XVI.

Abkömmlinge des Toluols.

E. Glinzer und R. Fittig theilen die Ergebnisse ihrer Versuche über Verbindungen mit, die sie aus Toluol gewonnen. (Ann. d. Chem. u. Pharm. **136**, 301. 303.)

1) *Monobromtoluol* $\mathrm{C_7H_7Br}$ erhielten sie durch Eintröpfeln in reines, gut abgekühltes Toluol, welches in geringem Ueberschuss vorhanden war. Das übergegangene, mit Natronlauge geschüttelte Destillat lieferte ein Oel, das, über Chlorcalcium

entwässert, fast ganz zwischen 175° und 185° überging. Aus dem stechend riechenden Destillat wurde das reine Monobromtoluol leicht isolirt, indem es constant bei 179° kochte. Dasselbe ist farblos, von nicht unangenehmem Geruch und 1,4092 spec. Gew. bei 21,5°.

Der Siedepunkt liegt etwa in der Mitte zwischen denen des Brombenzols (150°) und Bromxylols (210°) und befindet sich in Uebereinstimmung mit der Zusammensetzung dieser Homologen. Aber auffallend ist das nahe Zusammenfallen desselben mit dem Siedepunkt des Chlortoluols. Daher glauben die Vf., dass Brom- und Chlortoluol Verbindungen von verschiedener Constitution sind, was durch die verschiedene Einwirkung beider auf dasselbe Agens bestätigt wird. Das dem Chlortoluol entsprechende Bromtoluol wird man wahrscheinlich aus dem Benzylalkohol durch Bromwasserstoff erhalten. Chlortoluol ist identisch mit Chlorbenzyl, Bromtoluol aber ist nicht = Brombenzyl.

2) *Methyltoluol* C_8H_{10}. Gleiche Aequivalente Bromtoluol und Jodmethyl mit reinem Aether gemischt und bei 0° mit Natrium versetzt lieferte Methyltoluol, welches nach gehöriger Reinigung ein farbloses, leicht bewegliches Oel von 0,8621 spec. Gew. bei 19,5° und 139°—140° Siedepunkt darstellte. Es riecht eigenthümlich und gleicht dem Xylol des Steinkohlenöls derartig, dass die Vf. es für identisch damit halten.

Mit rauchender Schwefelsäure liefert es eine gepaarte Säure, deren *Barytsalz* $C_8H_9BaSO_3$ in den bekannten eigenthümlichen kugeligen Aggregaten wie der xylolschwefelsaure Baryt anschiesst. Das *Kalisalz* krystallisirt aus alkoholischer Lösung in seideglänzenden farblosen Blättchen $C_8H_9KSO_3$.

Die durch rauchende Salpetersäure in gelindem Sieden bewerkstelligte Oxydation des Methyltoluols führte zu einer durch Wasser abscheidbaren festen Masse, aus welcher siedender Weingeist zwei isomere Verbindungen des *Binitromethyltoluol* $C_8H_6(NO_2)_2$ auszog. Die eine davon krystallisirte in langen feinen glänzenden Nadeln von 123,5° Schmelzpunkt. Die andere schoss als leichter löslich aus der Mutterlauge der ersteren in prächtigen isolirten durchsichtigen monoklinen

Krystallen von 93° Schmelzpunkt, denn letzteres ist genau der Schmelzpunkt, den Luhmann für das Binitroxylol angiebt.

Trinitromethyltoluol $C_8H_7(NO_2)_3$ bildet sich leicht beim Eingiessen des Kohlenwasserstoffs in eine kalte Mischung von 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 1 Vol. rauchender Salpetersäure, Stehenlassen für einige Tage oder gelindes Erwärmen und Eintragen in Wasser. Der breiartige weisse Niederschlag löst sich in Alkohol und liefert grosse sternförmig vereinte weisse Nadeln, die bei 137° schmelzen und am Lichte sich gelb färben. Diese Eigenschaften stimmen nicht mit denen des Trinitroxylols, wenn dieses wirklich mit dem Trinitropetrol (s. dies. Journ. 80, 340) identisch ist. Aber das scheint auch nicht der Fall zu sein, vielmehr war jenes Trinitropetrol wahrscheinlich mit einer andern Substanz noch verunreinigtes Trinitroxylol.

Eine fernere Uebereinstimmung mit dem Xylol zeigt das Methyltoluol bei der Behandlung mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, wodurch es in die schneeweisse, in Wasser und Alkohol fast ganz unlösliche und unzersetzt sublimirbare *Terephtalsäure* $C_8H_6O_4$ verwandelt wurde. Dies ist zugleich ein bezeichnender Unterschied von dem isomeren Aethylphenyl, welches unter gleichen Umständen zu Benzoësäure oxydirt wird.

3) *Aethyltoluol* C_9H_{12}, aus Jodäthyl und Bromtoluol ganz wie das Methyltoluol dargestellt, ist farblos, von eigenthümlichem Geruch, 0,8652 spec. Gew. bei + 21° und 159°—160° Siedepunkt. Es geht durch kalte rauchende Salpetersäure in eine ölige Nitroverbindung, wahrscheinlich $C_9H_{10}(NO_2)_2$, und durch ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure in eine krystallisirende Verbindung $C_9H_9(NO_2)_3$ über. Letztere scheidet sich aus Alkohol in grossen Krystallen von 92° Schmelzpunkt ab und ist schwer zu reinigen.

Durch einen merklichen Ueberschuss von chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt sich das Aethyltoluol zu *Terephtalsäure*, deren Kalksalz (bei 150° getrocknet) $C_8H_4Ca_2O_4$ in kleinen Nadeln krystallisirte.

Aus diesen Thatsachen ergeben sich folgende Schlüsse:

Das Xylol des Steinkohlenöls ist = Toluol, in welchem

1 At. H durch 1 At. Methyl ersetzt ist. Da aber das Toluol selbst = Methylbenzol ist, so ist Xylol = Bimethylbenzol und da sich noch 1 Aeq. Methyl in das Xylol einführen lässt, wodurch Cumol entsteht, so ist Cumol = Trimethylbenzol.

Das sogenannte Cymol $C_{10}H_{14}$ gehört nicht mehr in diese Reihe, weil anders constituirt.

Diesen Kohlenwasserstoffen geht eine andere Reihe Isomerer parallel, deren Glieder ebenfalls aus dem Benzol durch Eintreten anderer, dem Methyl homologer Radicale, entstanden sind, z. B.

$C_6H_5[CH_2(CH_3)]$ Aethylbenzol, Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$ Bimethylbenzol.
$C_6H_4(CH_3)[CH_2(CH_3)]$ Aethyltoluol, Cumol $C_6H_3(CH_3)_3$ Trimethylbenzol.

Der Unterschied tritt recht klar bei der Oxydation hervor: mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure liefern alle Kohlenwasserstoffe, in denen nur 1 At. H des Benzols durch ein beliebiges, dem Methyl homologes Radical ersetzt ist, Benzoësäure, diejenigen aber, in denen 2 At. H ersetzt sind, Terephtalsäure. Dass nicht die der Benzoësäure homologe Toluylsäure entsteht, liegt darin, weil die letztere für sich durch Oxydation ebenfalls in Terephtalsäure übergeht. Aus diesem Verhalten ist aber auch ein Rückschluss auf die Constitution verschiedener Kohlenwasserstoffe gestattet: da das Cumol der Cuminsäure bei der Oxydation Benzoësäure giebt, muss es Propyl-Benzol $C_6H_5(C_3H_7)$ sein; da das Cymol des römischen Kümmelöls Terephtalsäure giebt, so muss es Methyl-Propyl-Benzol $C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$ und künstlich aus Bromtoluol und Brompropyl darstellbar sein.

XVII.

Notizen.

1) Methoxysalylsäure.

Durch Zersetzung des methylsalicylsauren Methyloxyds mit Kali erhielt O. Graebe (Ann. d. Chem. u. Pharm. **136**, 124) nicht, wie Cahours behauptet, Salicylsäure, sondern Methoxysalylsäure, eine der Anissäure isomere Verbindung,

die in demselben Verhältniss zur Salicylsäure steht, wie die Anissäure zu der mit Salicylsäure isomeren Paraoxybenzoësäure.

Die Methoxysalylsäuse krystallisirt in grossen Tafeln, ist wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser, Alkohol und Aether löslich. Ihre Lösung wird nicht durch Eisenchlorid gefärbt, reagirt stark sauer und treibt Kohlensäure aus Carbonaten aus. Schmelzpunkt 99°. Erhitzt zerfällt sie zum Theil in Anisol und Kohlensäure. Zusammensetzung $C_{16}H_8O_6$.

Aus Cahours' Methylsalicylsäureäthyläther gewann der Vf. auf dieselbe Art die Aethoxysalylsäure, ein Beweis dafür, dass Cahours' Aether anders bezeichnet werden muss, nämlich als äthoxysalylsaurer Methyläther. Die Verbindung des Gaultheriaöls mit Kali ist demnach Kaliumoxysalylsäuremethyläther.

---

2) Ueber Jodirung organischer Verbindungen.

Folgende einfache Methode, organische Körper zu jodiren, beschreibt Dr. Peltzer (Ann. d. Chem. u. Pharm. **136**, 194)

Die zu jodirende Substanz wird mit einem jodsauren Salz und entweder dessen aquivalenter Menge verdünnter Schwefelsäure in zugeschmolzenem Rohr oder mit concentrirter Schwefelsäure (3 Theile $H\ddot{S}$ und 1 Theil Wasser) im Kolben erhitzt. Auf diese Weise stellte der Vf. folgende Verbindungen dar.

Jodphenyl $C_{12}H_5J$, aus Benzol dargestellt und durch Aether gereinigt, als gelblich weisses, schweres Oel, nicht ganz unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol, bald sich roth färbend. Verkohlt theilweise bei der Destillation. Wird von Kalihydrat nicht angegriffen, von Natriumamalgam in Benzol verwandelt.

Jodnaphthyl $C_{20}H_7J$ aus Naphthalin dargestellte und mit Aether abgeschiedene braune nicht ganz reine Flüssigkeit. Mit alkoholischer Kalilösung zersetzt sie sich und giebt nach Behandlung mit Salzsäure und Aether eine krystallinische Substanz, wahrscheinlich $C_{20}H_8O_2$, ab.

Jodbenzoësäure $C_{14}H_5JO_4$ aus Benzoësäure bereitet, wurde zunächst an Baryt gebunden und durch Zersetzung des Salzes

$C_{14}H_4JO_2$ / Ba $\}O_2 + 4\dot{H}$ mittelst Salzsäure in feinen weissen leichten Krystallen abgeschieden, unter dem Mikroskop warzenförmig vereinte Nadeln. Das Barytsalz bildet glänzende Nadeln, das Ammoniaksalz Büschel glatter Nadeln.

---

3) Salpetrige Säure aus Ammoniak.

Die Zersetzung des übermangansauren Kali's durch Ammoniak, wobei bekanntlich Stickgas sich entwickelt, giebt nach Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. **136**, 256) Veranlassung zu reichlicher Bildung von salpetriger Säure. Die vom gefällten Mangansuperoxydhydrat abfiltrirte farblose Lösung besteht aus kohlensaurem und salpetrigsaurem Kali und der Abdampfungsrückstand derselben entwickelt mit Säuren reichlich rothe Dämpfe von salpetriger Säure.

---

4) Volumetrische Bestimmung des Eisens im Blute.

Nach J. Pelouze (Compt. rent. **60**, p. 880) verfährt man dabei folgendermassen:

Man trocknet in einer Platinschale von ungefähr $^1/_4$ Liter Inhalt 100—130 Grm. Blut bei sehr mässiger Wärme ein und erhitzt dann den getrockneten Rückstand während 2 Stunden bei dunkler Rothgluht. Die kohlehaltige Asche wird nun mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, die Flüssigkeit mittelst einer Pipette auf ein kleines Filter gebracht und in eine Literflasche filtrirt. Der Rückstand wird abermals einige Minuten geglüht, wieder ausgezogen und dieses Verfahren so oft wiederholt, bis alle Kohle verbrannt ist. Zuletzt wird das getrocknete Filter in derselben Platinschale verbrannt und die Asche ebenso mit verdünnter Salzsäure behandelt. Zu allen diesen Auszügen werden ungefähr 100—150 Grm. Wasser und 10 Grm. Salzsäure verbraucht.

Die klare gelbe Eisenchloridlösung wird dann bis auf $^1/_2$ Liter verdünnt, mit ungefähr 1 Grm. aufgelöstem schwefligsauren Natron versetzt und während 3—4 Minuten im Sieden erhalten. Dabei geht alle überschüssige schweflige Säure weg und das Eisen ist nun als Chlorür vorhanden. Die er-

kaltete Lösung ergänzt man nun auf 1 Liter und bestimmt darin das Eisen mit übermangansaurem Kali.

Das zu den Versuchen bestimmte Blut liess der Vf. direct aus einer Vene in weithalsigen, tarirten Gläsern sammeln und verwandte zu einer Bestimmung immer den ganzen Inhalt eines Glases, so dass also Serum und Blutkuchen gleichzeitig verarbeitet wurden. Wie nachfolgende Zahlen zeigen, gab das Blut von Thieren derselben Gattung nicht immer die gleichen Werthe.

100 Grm. Blut enthalten Eisen in Grammen:

Mensch	Ochs	Schwein	Gans	Truthahn	Huhn	Ente	Frosch
0,0506	0,0480	0,0595	0,0368	0,0333	0,0357	0,0344	0,0425
0,0537	0,0504	0,0595	0,0358	0,0336		0,0342	
	0,0519	0,0592	0,0347				
	0,0540	0,0592					
	0,0537	0,0595					
	0,0547	0,0516					
	0,0541	0,0506					
	0,0542						
	0,0492	0,0554					
	0,0492	0,0540					
	0,0491	0,0544					

Das Blut der Vögel enthält also durchschnittlich 3—4 p.M., das der Säugethiere 5—6 p.M. Eisen.

---

5) Ueber eine allgemeine Methode der Synthese flüchtiger Fettsäuren.

Mitscherlich hat gezeigt, dass die Säuren der fetten Reihe durch kaustische Alkalien bei höherer Temperatur sich in Kohlensäure und Kohlenwasserstoffe spalten, welche 1 At. Kohlenstoff weniger und eben so viel Wasserstoff enthalten, als die betreffende Säure:

$$C_nH_{2n}O = CO_2 + C_{n-1}H_{2n}$$

Es sind nach ihm diese Säuren als Carbonate von Kohlenwasserstoffen zu betrachten.

Th. Harnitz-Harnitzky ist es bekanntlich kürzlich gelungen, in der aromatischen Reihe durch die umgekehrte Reaction, d. h. durch Vereinigung von Benzin mit Kohlensäure die *Benzoësäure darzustellen* (s. dies. Journ. **95**, 249).

Nunmehr hat der Vf. (Compt. rend. t. 60 p. 923) Versuche dieser Art auch auf die Fettsäurereihe ausgedehnt und dabei nachfolgende Resultate erhalten.

Synthese der Essigsäure. Kohlenoxychlorür (als Quelle für die Kohlensäure) und Sumpfgas wurden in eine auf 120° erhitzte Retorte geleitet, dabei verbinden sich beide unter Entwicklung von Chlorwasserstoff zu Acetylchlorür, welches mit Wasser natürlich in Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure zerfällt. Die Reaction ist sehr energisch und es sammelte sich in Folge der lebhaften Gasentwicklnng selbst in der gut gekühlten Vorlage nur sehr wenig des Productes an, wesshalb noch ein zweites Gefäss, welches Natronlauge enthielt, zur Aufsammlung vorgelegt wurde. Die Natronlauge war sauer geworden, sie wurde mit Natron neutralisirt, zur Trockniss verdampft und dann mit siedendem Alkohol ausgezogen. Die Lösung lieferte grosse rhombische Krystalle, die bei Behandlung mit Schwefelsäure und Alkohol den charakteristischen Geruch des Essigäthers entwickelten, mit Eisenchlorid in wässeriger Lösung sich dunkelroth färbten und bei Destillation mit verdünnter Schwefelsäure Essigsäure lieferten, wie die Analyse des daraus dargestellten Silbersalzes zeigt.

Die Zersetzung geht demnach nach folgenden zwei Gleichungen vor sich:

$$C_4H_4 + CO Cl_2 = C_2H_3OCl + HCl,$$
$$C_2H_3OCl + H_2O = C_2H_4O_2 + HCl.$$

Synthese der Caproylsäure. Amylhydrür giebt unter denselben Umständen mit Kohlenoxychlorür Caproylchlorür und Chlorwasserstoff. In der kalten Vorlage sammelte sich eine ölige Flüssigkeit, aus welcher der zwischen 115—140° übergehende Theil gesammelt wurde. Er gab bei Destillation mit absolutem Alkohol und zwischen 161 und 163° eine Flüssigkeit, welche leichter als Wasser war, den sehr aromatischen Geruch des Caproyläthers besass und sich bei der Analyse auch als solcher erwies.

Die vorgeschlagene Kalilauge lieferte zur Trockne verdampft und mit Schwefelsäure destillirt, ein öliges Destillat, welches leichter als Wasser war und den charakteristischen Geruch der Caproylsäure besass. Sie wurde mit Baryt neu-

tralisirt, dann mit kochendem Alkohol erschöpft und lieferte Krystalle von caproylsaurem Baryt. Gef. 37,37 Ba; ber. 37,32.

Die Zersetzung geht demnach nach folgenden Gleichungen von statten:

$$\text{C}_5\text{H}_{12} + \text{CO Cl}_2 = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O Cl} + \text{HCl},$$
$$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O Cl} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2 + \text{HCl}.$$

---

6) Ueber die Cyansäure-Aether.

Von

Gal.

(Compt. rend. t. **61**, p. 527.)

Wirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Cyansäureäther. Bei Einwirkung von Aetzkali auf Cyansäureäther erhielt Würtz bekanntlich das Aethyliak $C_4H_5O, C_2NO + 2HO = C_4H_5H_2N + C_2O_4$.

Ich zeigte in einer früheren Mittheilung (s. dies. Journ. **95**, 93), dass zwischen der Wirkung des Kalis und der Wasserstoffsäuren auf die Aether eine grosse Aehnlichkeit stattfindet; da es liess sich vermuthen, dass bei Einwirkung von trocknem Chlorwasserstoff auf Cyansäureäther Aethyliak und Chlorkohlensäure nach folgender Gleichung entstehen müssen:

$$C_4H_5O, C_2NO + 2HCl = C_4H_5H_2N + C_2O_2Cl_2.$$

Der Versuch bestätigte dies aber nicht. Leitet man in vollkommen trocknen Cyansäureäther einen Strom von gut getrocknetem Chlorwasserstoff, so erhöht sich die Temperatur bis kein Gas mehr absorbirt wird. Man destillirt alsdann den Inhalt der Retorte, wobei die Flüssigkeit zwischen 105 und 115 Grad zu sieden beginnt, sich aber dabei etwas zersetzt unter Abscheidung einer kohligen Masse. Nach nochmaliger Destillation wurde der zwischen 108 und 112° siedende Theil analysirt und Zahlen erhalten, welche der Formel C_4H_5O, C_2NO, HCl entsprechen.

Es findet also bei Einwirkung beider Körper eine einfache Verbindung des Aethers mit der Wasserstoffsäure statt und der Cyansäureäther verhält sich demnach wie eine Base, ähnlich dem Phosphorwasserstoff.

Diese neue Verbindung ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, farblos und von stechendem Geruch, raucht schwach

an der Luft und wandelt sich in feuchter Luft rasch in eine weisse krystallinische Masse um. Bringt man in ein Gläschen eine kleine Menge dieser Verbindung und einige Tropfen Wasser, so schwimmt letzteres anfangs oben auf, bald aber entwickeln sich Gasblasen an der Trennungsfläche und die Temperatur steigt beträchtlich. Hat man sehr wenig Wasser angewendet, so entsteht eine feste Masse nach dem Erkalten. Diese löst sich sehr leicht in Wasser und gibt mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, der aus kochendem Wasser in sehr schönen Krystallen sich abscheidet. Sie haben die Zusammensetzung des Aethyliak-Chloroplatinats.

Diese weisse Masse ist daher salzsaures Aethylamin, entstanden nach folgender Gleichung:

$$C_4H_5O,\ C_2NO,\ HCl + 2HO = C_4H_7N,\ HCl + 2CO_2.$$

Wirkung der Bromwasserstoffsäure auf Cyansäureäther. Diese Säure löst sich unter Wärmeentwicklung in dem Aether und gibt eine zwischen 118 und 122° siedende Verbindung C_4H_5O,C_2NO,HBr damit, welche ganz ähnlich der Chlorwasserstoffverbindung ist. Da diese Verbindung ebenfalls einen kohligen Rückstand beim Erhitzen liefert, so konnte auch in diesem Falle die Dampfdichte nicht bestimmt werden. An feuchter Luft oder mit Wasser behandelt, liefert die Verbindung Kohlensäure und bromwasserstoffsaures Aethyliak.

Erhitzt man Chlor- oder Bromwasserstoff-Cyansäureäther in verschlossener Röhre, so erhält man ClH oder BrH und Cyanursäureäther. Ebenso zersetzt sich die Verbindung von Salzsäure mit Cyansäure in der Wärme in ClH und Cyanursäure.

Cloëz erhielt bekanntlich durch Einwirkung von Chlorcyan auf Natriumalkoholat eine dem Cyansäureäther von Würtz isomere Verbindung, welche neutral, nicht flüchtig und unlöslich in Wasser ist. Sie giebt zwar mit Kali Alkohol und cyansaures Kali; letzteres liefert aber kein cyanursaures Kali. Es war desshalb interessant zu untersuchen, wie sich diese Verbindung gegen Wasserstoffsäuren verhält. Leitet man Chlorwasserstoff in die Flüssigkeit, so wird dieselbe unter Absorption zähe und sich selbst überlassen, nach einiger Zeit fest und weiss. Im Wasserbade erhitzt, entwickelt die Masse

Aethylchlorür und der Rückstand in kochender Salpetersäure gelöst, liefert krystallinische Körnchen von Cyanursäure.

Der Cyansäureäther von Cloëz geht also mit Chlorwasserstoff folgende Zersetzung ein:

$$3(C_4H_5O,C_2NO) + 3HCl = \underbrace{C_6N_3O_3,3HO}_{\text{Cyanursäure}} + \underbrace{3C_4H_5Cl}_{\text{Chloräthyl}}.$$

Bromwasserstoffsäure liefert damit Bromäthyl und Cyanursäure.

Man sieht daraus, dass sich der Cyansäureäther von Würtz gegen Wasserstoffsäuren ganz abnorm verhält, der von Cloëz dargestellte aber ein mit allen anderen in dieser Richtung untersuchten Aethern vergleichbares Verhalten zeigt. Es muss daher eigentlich der von Cloëz dargestellte Körper den Namen Cyansäureäther und die Formel $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_2N\end{matrix}\right\}O$ erhalten, während der von Würtz aus schwefelweinsaurem und cyansaurem Kali erhaltene Körper wahrscheinlich vom Ammoniaktypus derivirt und darnach die Formel $N\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\C_4H_5\end{matrix}\right.$ hat.

---

7) Ueber eine Ausscheidung von zweifach traubensaurem Kali aus Rothwein.

Schon im Jahre 1858 und 1859 beobachtete Phipson (Compt. rend. t. 62, p. 230) zu Paris in einem Rothwein viele glänzende Krystalle, die sich bei einiger Ruhe rasch aus dem Wein absetzten. Er sammelte die geringe Menge derselben und hielt sie nach einer oberflächlichen Untersuchung damals für zweifach weinsaures Kali. Im Mai vorigen Jahres erhielt nun der Vf. von einer englischen Compagnie ein Pulver zugeschickt, welches sich beim Lagern von Bordeauxwein in 7200 Bouteillen abgeschieden hatte. Als der Vf. mehrere mit dem Wein gefüllte Flaschen selbst untersuchte, fand er sogleich, dass diese Ausscheidung mit der von ihm früher beobachteten identisch ist.

Die mikroskopische Untersuchung der abfiltrirten und an der Luft getrockneten Krystalle zeigte, dass sie achteckige Tafeln sind, welche keine Hemiedrie zeigen und durch Wein-

farbstoff etwas gefärbt sind. Das daraus dargestellte Kalk salz war unlöslich in kalter und warmer Essigsäure un bildete rhombische Prismen mit den Flächen des Octaëder auch wurden vollständige Octaëder beobachtet. Diese Beob achtungen liessen vermuthen, dass der krystallinische Absa Traubensäure enthält, was die Analyse bestätigte. Sie gab

Zweifach traubensaures Kali	88,8
Neutraler weinsaurer Kalk	6,2
Rother Farbstoff, Ferment und andere organische Substanzen	5,0
	100,0

Es ist, wie der Vf. glaubt, die Traubensäure bisher noch nicht frei von Weinstein in einem Absatz aus Wein beobachtet worden. Das Mikroskop zeigte allerdings einige prismatische Krystalle, welche saures weinsaures Kali zu sein schienen ihre Menge war aber so gering, dass sie auf das Resultat der Analyse keinen Einfluss übten.

Der Vf. bemerkt, dass alle die Rothweine, in welchen dieses Salz gefunden wurde, sich auszeichneten durch ihre vor zügliche Güte und glaubt, dass das Salz in unreinen oder gemischten Weinen zersetzt werde. Die Gegenwart eine geringen Menge des traubensauren Kalis ändert nichts in Ge schmack, Geruch oder in der Klarheit des Weines. Man könnte dasselbe übrigens leicht entfernen, wenn es sich in den Weinfässern zeigte, durch Umfüllen des Weines auf ein anderes Fass.

Es ist aber möglich, dass es sich nur beim Lagern des Weines in den Flaschen bildet und vielleicht durch langsame Zersetzung des Weinsäureäthers (eine Verbindung, welche bekanntlich Traubensäure liefern kann) durch Wärme ent steht; vielleicht rührt seine Entstehung aber von anderen Ursachen her.

XVIII.

Beitrag zur näheren Kenntniss des Wasserstoff-Superoxydes.

Von

Prof. Dr. Schönbein.

Dem Entdecker dieser merkwürdigen Sauerstoffverbindung ist es nicht entgangen, dass dieselbe um so langsamer freiwillig sich zersetze, je stärker sie mit Wasser verdünnt ist; meines Wissens wird jedoch allgemein angenommen, dass wie wasserhaltig HO_2 auch immer sein möge, es doch die Siedhitze nicht aushalten könne, ohne sofort in HO und O zu zerfallen. Da Thenard die so äusserst empfindlichen Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxyd, welche uns heutigen Tages zu Gebote stehen, noch nicht kannte, so war es diesem Chemiker auch nicht möglich, den Grad des schützenden Einflusses zu bestimmen, welchen das Wasser auf HO_2 ausübt. Bei dem Interesse, welches sich an das in Rede stehende Superoxyd knüpft, schien es mir aber wünschenswerth zu sein, besagten Einfluss etwas genauer, als bisher geschehen, zu ermitteln und die von mir über diesen Gegenstand angestellten Versuche haben zu Ergebnissen geführt, welche auffallend und unerwartet genug sind und die ich deshalb der Veröffentlichung für werth erachte.

Meinen frühern Mittheilungen gemäss gehört die wässrige Lösung des Kalipermanganates nicht nur zu den empfindlichsten Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxyd, sondern gewährt uns auch das bequemste Mittel, das im Wasser enthaltene HO_2 auf das Genaueste quantitativ zu bestimmen, welche analytische Anwendbarkeit auf der Thatsache beruht, dass unter geeigneten Umständen ein Aequivalent des in Wasser gelösten Salzes durch fünf Aeq. Wasserstoffsuperoxyd entfärbt, d. h. die im Permanganat enthaltene Säure zu Manganoxydul reducirt wird. — Da in dem übermangansauren Kali ziemlich genau 25 p.C. ozonisirten d.h. desjenigen thätigen Sauerstoffes (Θ) enthalten sind, welcher mit dem zweiten Sauerstoffäquivalent (Θ) des Wasserstoffsuperoxydes

zu neutralem Sauerstoff (O) sich auszugleichen vermag gemäss der Gleichung $Mn_2O_2\Theta_5 + 5HO\Theta = 2MnO + 5HO + 10$, so sind in 400 Milligrm. des Permanganates 100 Milligrm. Θ enthalten. Wird nun die genannte Salzmenge in 99,6 Grm. Wasser gelöst, so enthält jedes Gramm dieser noch tief gefärbten Flüssigkeit 1 Milligrm. Θ und entsprechen somit jede 8 Gramme der Lösung, welche durch HO_2-haltiges Wasser entfärbt werden, eben so vielen Milligrm. Θ, oder 17 Milligrm. Wasserstoffsuperoxyd. Würden also 100 Grm. solchen Wassers z. B. 24 Grm. der titrirten Permanganatlösung zu entfärben vermögen, so wären darin 3×17 Milligrm. oder $^1/_{1960}$ HO_2 enthalten. Ich will jedoch nicht unbemerkt lassen, dass die Uebermangansäure durch das Wasserstoffsuperoxyd nur dann vollständig zu Oxydul reducirt wird, wenn das auf HO_2 zu prüfende Wasser mittelst SO_3, NO_5 u. s. w. gehörig angesäuert ist, unter welchen Umständen Mangan- nebst Kalisulfat u. s. w. sich bildet, welche Salze farblos in dem vorhandenen Wasser gelöst werden.

Zunächst theile ich die Ergebnisse einiger Versuche mit, welche mit stark verdünntem Wasserstoffsuperoxyd in der Absicht angestellt wurden, das Verhalten desselben in der Siedhitze kennen zu lernen.

1) 100 Grm. HO_2-haltigen Wassers, welche 10 Grm. der titrirten Permanganatlösung zu entfärben vermochten, in 14 Minuten auf 10 Grm. eingedampft, entfärbten davon noch 0,7 Grm.

2) 100 Grm. HO_2-haltigen Wassers, welche 10 Grm. Permanganatlösung entfärbten, in 12 Minuten ebenfalls auf den zehnten Theil eingedampft, vermochten noch 6,75 Grm. der Salzlösung zu entfärben.

3) 100 Grm. HO_2-haltigen Wassers, welche 50 Grm. der titrirten Lösung entfärbten, in 13 Minuten auf 10 Grm. eingedampft, entfärbten noch 23 Grm. des gelösten Permanganates.

4) 100 Grm. HO_2-haltigen Wassers, welche 145 Grm. Permanganatlösung zu entfärben vermochten, in 12 Minuten auf 10 Grm. eingedampft, entfärbten noch 60 Grm. der Salzlösung.

5) 50 Grm. HO_2-haltigen Wassers, welche 200 Grm. der titrirten Flüssigkeit entfärbten, in wenig Minuten bei heftigstem Sieden auf 2,5 Grm. eingedampft, vermochten noch 47 Grm. der Salzlösung zu entfärben.

Aus den Ergebnissen dieser Versuche erhellt zunächst, dass stark verdünntes Wasserstoffsuperoxyd die Siedhitze auszuhalten vermag, ohne sofort gänzlich zerlegt zu werden und dann zeigen sie auch, dass dasselbe unter diesen Umständen noch merklich sich concentriren lässt. Das bei meinen Versuchen dienende, an HO_2 reichste Wasser, war das unter § 5 erwähnte, von welchem 1 Grm. 4 Grm. Permanganatlösung entfärbte, während 1 Grm. des eingedampften Wassers 19 Grm. der gleichen Lösung zu entfärben vermochte, woraus erhellt, dass letzteres $4^3/_4$mal reicher an HO_2 war, als eine gleiche Menge des uneingedampften Wassers. Zu den gleichen Folgerungen führen auch die Ergebnisse der übrigen Versuche und vergleicht man die unter §§ 1—5 enthaltenen Angaben unter einander, so geht daraus hervor, dass die verschiedenen HO_2-haltigen Flüssigkeiten unter sonst gleichen Umständen um so weniger an HO_2 einbüssten, je reicher sie an Wasser waren. Bei welchem Verdünnungsgrad das Wasserstoffsuperoxyd aufhört, in der Siedhitze sich concentriren zu lassen, habe ich noch nicht ermittelt; es ist jedoch kaum daran zu zweifeln, dass es einen solchen gebe.

Es fragt sich nun, was aus dem bei den erwähnten Versuchen verschwundenen HO_2 geworden — ob es durch die Wärme zerlegt oder auch ein Theil desselben unzersetzt verdampft worden sei. Zur Beantwortung dieser Frage wurde folgender Versuch angestellt. Von 50 Grm. HO_2-haltigen Wassers, welche 40 Grm. Permanganatlösung zu entfärben vermochten, destillirte ich in einer verhältnissmässig grossen Retorte 30 Grm. ab, ohne die Flüssigkeit ganz bis zum Sieden zu erhitzen und es fand sich, dass das angesäuerte Destillat ein halbes Gramm der titrirten Salzlösung entfärbte, woraus erhellt, dass in jener Flüssigkeit noch ein volles Milligramm HO_2 enthalten war, welches unter den obwaltenden Umständen nicht anders als im dampfförmigen Zustande aus der Retorte in die Vorlage gelangt sein konnte. Kaum ist nothwen-

dig, noch ausdrücklich zu bemerken, dass auch das bei voller Siedhitze erhaltene Destillat noch HO_2-haltig ist, also unter der Mitwirkung verdünnter Eisenvitriollösung den Jodkaliumkleister noch tief zu bläuen vermag u. s. w., weshalb angenommen werden darf, dass ein kleiner Theil des Wasserstoffsuperoxydes, welches bei offenem Abdampfen des HO_2-haltigen Wassers in der Siedhitze verschwindet, als solches dampfförmig in die Luft gehe und weiter unten sollen Mittel angegeben werden, mit derenHülfe die HO_2-Haltigkeit des weggehenden Dampfes leicht sich erkennen lässt.

Noch ist zu erwähnen, dass die beschriebene Concentration des verdünnten Wasserstoffsuperoxydes in Porzellanschalen bewerkstelliget wurde und obwohl für gewiss gelten konnte, dass in gegebenen Fällen das Material des Abdampfgefässes einen zersetzenden Einfluss auf das vorhandene HO_2 ausüben werde, so wollte ich mich hievon doch auch noch durch Versuche überzeugen. Zu diesem Behufe wurden 100 Grm. HO_2-haltigen Wassers, welche 10 Grm. Permanganatlösung zu entfärben vermocht hätten, in einer Platinschale bis auf 20 Grm. eingedampft und weit entfernt, dass dieser Rückstand an HO_2 relativ reicher als die uneingedampfte Flüssigkeit gewesen wäre, enthielt derselbe davon auch keine Spur mehr, wie daraus hervorging, dass er weder die geringste Permanganatlösung zu entfärben, noch mit Beihülfe verdünnter Eisenvitriollösung den Jodkaliumkleister zu bläuen vermochte. Uebereinstimmende Ergebnisse wurden mit Silberschalen erhalten, welche Thatsachen somit keinen Zweifel darüber walten liessen, dass diese Metallgefässe einen zersetzenden Einfluss auf HO_2 ausgeübt hatten.

Dass das verdünnte Wasserstoffsuperoxyd selbst in der Siedhitze sich concentriren lässt, beruht selbstverständlich auf dem gleichen Grunde, weshalb dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur mit Hülfe der Luftpumpe und concentrirter Schwefelsäure beinahe gänzlich entwässert werden kann: es ist die Spannung des HO_2-Dampfes eine geringere als diejenige des Wassers, d. h. unter sonst gleichen Umständen verdampft letzteres rascher, als dies das Wasserstoffsuperoxyd tut, welche Thatsache übrigens dem Entdecker dieser Ver-

bindung recht wohl bekannt war. Da meinen Versuchen gemäss auch die Cellulose zu den vielen organischen Materien gehört, gegen welche HO_2 sich gleichgültig verhält, so musste ich vermuthen, dass ungeleimtes Papier oder reine Leinwand, mit verdünntem Wasserstoffsuperoxyd getränkt, auch nach dem Austrocknen noch einiges HO_2 zurückhalten werde und die Ergebnisse meiner Versuche haben nun die Richtigkeit dieser Vermuthung ausser Zweifel gestellt, wie diess aus den nachstehenden Angaben erhellen wird.

Tauchte ich Streifen weissen Filtrirpapiers in Wasser, welches ein halbes Procent HO_2 enthielt und liess man dieselben bei gewöhnlicher Temperatur trocknen, so zeigten sie in diesem Zustande noch folgende Reactionen:

1) Mit Bleiessig benetzt färbten sie sich sofort braungelb.

2) In ein Gemisch verdünnter Ferridcyankalium- und Eisenoxydsalzlösung eingetaucht färbten sie sich rasch blau.

3) Ebenso bläuten sie sich beim Eintauchen in verdünnten und mit einiger Eisenvitriollösung versetzten Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste.

4) Auch färbten sie sich deutlich blau beim Eintauchen in verdünnte SO_3-haltige Chromsäurelösung.

5) Ebenso, wenn auch nicht augenblicklich, bläuten sich die Streifen beim Eintauchen in frisch bereitete und mit Blutkörperchen versetzte Guajaktinctur.

6) Mit Indigotinctur erst gebläut und dann in verdünnte Eisenvitriollösung getaucht, wurden sie rasch entfärbt.

7) Ebenso verhielten sich die mit alkoholischer Cyaninlösung gebläuten Streifen beim Eintauchen in die obengenannte Salzlösung. Wie man sieht, gehören alle diese Reactionen dem Wasserstoffsuperoxyd an, welches meinen frühern Versuchen gemäss aus dem Bleiessig, Bleisuperoxyd, aus einem Gemisch von Ferridcyankalium- und Eisenoxydsalzlösung Berlinerblau fällt, die SO_3-haltige Chromsäurelösung für sich allein — den Jodkaliumkleister unter der Mitwirkung verdünnter Eisenvitriollösung — die frische Guajaktinctur mit Beihülfe der Blutkörperchen bläut und die Indigotinctur wie auch die *Cyaninlösung unter* Beisein verdünnter Eisenvitriol-

lösung sofort entbläut. Natürlich liessen sich die erwähnten Reactionen auch mit dem wässrigen Auszuge der besagten Papierstreifen hervorbringen, weshalb es keinem Zweifel unterliegen kann, dass dieselben auch im trockenen Zustande noch merkliche Mengen von Wasserstoffsuperoxyd zurückhielten.

Bewahrt man nach dem Trocknen das HO_2-haltige Papier in dicht verschlossenen Flaschen auf, so bringt es noch nach Wochen die vorhin erwähnten Reactionen hervor, während dasselbe, in freier Luft gelassen, sehr bald sein HO_2 verliert und zwar bei höherer Temperatur rascher als bei niederer und alles Uebrige sonst gleich in freiströmender Luft schneller, als in stagnirender. Die Hauptursache dieses Verlustes ist ohne Zweifel in der Verdampfung des Wasserstoffsuperoxydes zu suchen, wie daraus erhellt, dass ein Streifen feuchten Jodkaliumstärkepapieres neben einem trocknen HO_2-haltigen Streifen in einer verschlossenen Flasche aufgehangen, im Laufe einiger Stunden deutlich sich bläut, welche Färbung in diesem Falle nur durch kleine Mengen HO_2-Dampf, von dem HO_2-haltigen Papier herrührend, verursacht werden kann.

Noch muss ich einer hierher gehörigen Thatsache erwähnen, die einige Beachtung verdienen dürfte. Liess man zwei mit dem gleichen HO_2-haltigen Wasser getränkte Papierstreifen erst lufttrocken werden und hing man nun einen derselben in einer verschlossenen lufthaltigen Flasche auf, deren Boden mit Vitriolöl bedeckt war, so zeigte derselbe nach vier Wochen die HO_2-Reactionen noch in so augenfälliger Weise, dass er, z. B mit Bleiessig benetzt, beinahe eben so stark als anfänglich sich bräunte, während der andere in einer bloss lufthaltigen aber ebenfalls verschlossenen Flasche aufbewahrte Streifen die besagte Reaction nicht mehr hervorbrachte, obwohl in ihm mit Hülfe der empfindlicheren Reagentien noch schwache Spuren von HO_2 sich nachweisen liessen. Aus diesen Angaben scheint zu erhellen, dass, alles Uebrige sonst gleich, das an dem Papiere haftende Wasserstoffsuperoxyd in wasserfreier Luft langsamer als in der feuchten verschwindet.

Meine Versuche haben des Fernern gezeigt, dass HO_2-haltige Papierstreifen in einer mit stark ozonisirter Luft erfüllten Flasche aufgehangen, nach wenigen Stunden nicht mehr auf HO_2 reagirten, während die Enden solcher Streifen, welche man in die freie Luft ragen liess, noch deutlich die HO_2-Reactionen hervorbrachten. Da meinen früheren Erfahrungen zufolge HO_2 durch das Ozon zerstört, d. h. zu Wasser wird, so lässt sich aus dieser Thatsache das Verschwinden des Wasserstoffsuperoxydes in dem erwähnten Versuche leicht erklären.

In Folge der unaufhörlich in der Atmosphäre stattfindenden elektrischen Entladungen muss in derselben auch fortwährend gewöhnlicher Sauerstoff in Ozon übergeführt werden, dessen Anwesenheit bekanntlich dargethan wird durch die Bläuung des Jodkaliumstärkepapiers, welches man einige Zeit der Einwirkung frei strömender Luft aussetzt. Da nun das atmosphärische, ebenso wie das künstlich erzeugte Ozon, reducirend auf das Wasserstoffsuperoxyd einwirken muss, so bin ich geneigt, anzunehmen, dass ein kleiner Theil des in den besagten Papierstreifen enthaltenen HO_2 durch den Ozongehalt der Atmosphäre zerstört werde.

Ich gehe nun zur Angabe der Mittel über, durch welche der bei niederen und höheren Temperaturen sich bildende HO_2-Dampf sicher und leicht erkannt werden kann. Hängt man einen vorher über Vitriolöl vollständig ausgetrockneten Streifen Filtrirpapier in einer Flasche auf, deren Boden mit Wasser bedeckt ist, welches nur $^1/_{200}$ HO_2 oder noch weniger enthält, so wird derselbe schon nach einem einstündigen Verweilen in dem Gefässe mit so viel HO_2 beladen sein, dass er, mit verdünntem, einige Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung enthaltenden Jodkaliumkleister übergossen, sich deutlichst bläuet und auch die sonstigen das Wasserstoffsuperoxyd kennzeichnenden Wirkungen hervorbringt. Alles Uebrige sonst gleich, beladet sich das Papier um so rascher und reichlicher mit HO_2, je höher die Temperatur und je concentrirter das angewendete Superoxyd ist, wobei ich nicht unbemerkt lassen will, dass selbst bei 0^0 das Papier nach einigen Stunden als HO_2-haltig sich erweist. Erhitzt man in einem Kolben ver-

dünntes HO_2 nahezu bis zum Sieden, so braucht ein Papierstreifen kaum eine Minute lang in dem Gefässe zu verweilen, um schon in augenfälligster Weise die HO_2-Reactionen hervorbringen zu können. Die unter diesen Umständen erfolgende Beladung des Papiers mit Wasserstoffsuperoxyd ist natürlich nur durch die Annahme erklärlich, dass dasselbe bei niedriger wie höherer Temperatur als solches sich verflüchtige und sein Dampf vom Papier in ähnlicher Weise, wie derjenige des Wassers, verschluckt werde. Das einfachste Mittel, den bei verschiedenen Wärmegraden gebildeten HO_2-Dampf nachzuweisen, bietet uns das Jodkaliumstärkepapier dar. Bekanntlich scheidet aus dem Jodkalium auch das Wasserstoffsuperoxyd schon für sich allein Jod aus, aber um so langsamer, je stärker es mit Wasser verdünnt und je niedriger dessen Temperatur ist. In ähnlicher Weise verhält sich auch der HO_2-Dampf. Hängt man bei gewöhnlicher Temperatur feuchtes Jodkaliumstärkepapier in verschlossenen Flaschen auf, deren Boden mit verdünntem Wasserstoffsuperoxyd bedeckt ist, so wird sich jenes bläuen, langsamer oder rascher, je nach dem Grade der Temperatur und der Concentration der Versuchsflüssigkeit. Wie empfindlich das besagte Reagenspapier gegen den HO_2-Dampf sei, mag daraus abgenommen werden, dass ein Streifen desselben augenblicklich sich bläut, wenn er eingeführt wird in einen halblitergrossen Kolben, in welchem sich nur ein einziger Tropfen Wasser befindet, welcher ein halbes Procent HO_2 enthält und der bis auf 100° erhitzt worden.

Es ist von mir zu seiner Zeit gezeigt worden, dass die Guajaktinctur vom Wasserstoffsuperoxyd für sich allein nicht, wohl aber bei Anwesenheit von Blutkörperchen gebläut werde. Auf diesem Verhalten beruhet nun ein anderes Reagens auf den HO_2-Dampf, welches an Empfindlichkeit dem Jodkaliumstärkepapier wo nicht ganz gleich, doch sehr nahe kommt. Tränkt man erst Papierstreifen mit frisch bereiteter Guajaktinctur und werden dieselben nach dem Trocknen in wässrige Blutkörperchen getaucht, so wird die damit benetzte Stelle rasch sich bläuen beim Einführen in einen Kolben, in welchen man auch nur einen Tropfen des erwähnten verdünnten Was-

serstoffsuperoxydes hatte fallen lassen und den man gehörig erhitzt.

Auch kann man Papierstreifen entweder mit Indigotinctur oder Cyaninlösung merklich stark gefärbt zur Nachweisung des bei höheren Temperaturen gebildeten HO_2-Dampfes benutzen. Wird das so gebläute Papier erst in eine verdünnte Eisenvitriollösung getaucht und dann in das HO_2-haltige und erhitzte Gefäss eingeführt, so entfärbt es sich unter diesen Umständen ziemlich rasch.

Da das Wasser leichter als das Wasserstoffsuperoxyd verdampft, so stand zu erwarten, dass mit verdünntem HO_2 getränkte Papierstreifen, in verschlossenen Flaschen über Vitriolöl aufgehangen, früher HO- als HO_2 frei sein würden, was in der That auch der Fall ist. Nachdem solche Streifen einige Tage unter diesen Umständen sich befunden hatten, und klapperdürr geworden waren, reagirten sie doch noch immer stark auf HO_2, wie diess übrigens schon weiter oben angegeben worden, aus welcher Thatsache wohl geschlossen werden dürfte, dass das Wasserstoffsuperoxyd auch im völlig wasserfreien Zustand längere Zeit unzersetzt am Papier haften könne und beide Substanzen einander stärker anziehen als Papier und Wasser. Ja man könnte geneigt sein, zu vermuthen, dass die Cellulose das in hygroskopischer Weise an ihr haftende Wasserstoffsuperoxyd bis auf einen gewissen Grad vor Zersetzung schütze.

Schliesslich noch einige Angaben über die Bildung des Wasserstoffsuperoxydes aus Wasser und gewöhnlichem Sauerstoff bei einer höheren als der gewöhnlichen Temperatur. Schon die Thatsache, dass wasserhaltiges HO_2 bis 100° erhitzt werden kann, ohne sich sofort gänzlich zu zersetzen, lässt es als möglich erscheinen, dass dasselbe unter geeigneten Umständen auch bei dieser Temperatur sich bilde, zu welcher Vermuthung aber auch noch die Thatsache Raum giebt, dass bei der langsamen Verbrennung des Aethers, welche bei etwa 140° angefacht wird, merkliche Mengen von Wasserstoffsuperoxyd sich erzeugen. Auch haben meine früheren Versuche gezeigt, dass beim Eintragen des Baryumsuperoxydes in siedendes schwefel-, salpeter- oder salzsäurehaltiges Wasser zwar

Sauerstoffgas entwickelt wird, aber in der rückständigen Flüssigkeit sich merkliche Mengen von HO_2 nachweisen lassen.

Bekanntlich enthält Wasser von gewöhnlicher Temperatur, nur wenige Minuten lang mit gewöhnlichem Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft und amalgamirten Zinkspähnen zusammengeschüttelt, schon nachweisbare Mengen von HO_2 und meine neuen Versuche haben gezeigt, dass bei Anwendung siedend heissen Wassers diese Flüssigkeit unter den erwähnten Umständen ebenfalls HO_2-haltig werde, wie daraus erhellt, dass dieselbe nach kurzem Schütteln und nach erfolgter Abkühlung den Jodkaliumkleister unter der Mitwirkung verdünnter Eisenvitriollösung sofort bläut.

In noch reichlicherem Masse erzeugt sich HO_2 beim Schütteln siedend heissen SO_3-haltigen Wassers mit Bleiamalgam (arm an Pb) und Sauerstoffgas u. s. w., so dass man bald eine Flüssigkeit erhält, welche durch Chromsäurelösung allein schon deutlich gebläut wird. Schüttelt man solches Wasser nur eine Minute lang (etwa 100 Grm. mit eben so viel Bleiamalgam von einem halben Procent Pb) und atmosphärischer Luft zusammen, so wird das wieder erkaltete Wasser mit dem gleichen Volumen Aether und einigen Tropfen verdünnter Chromsäurelösung zusammengeschüttelt, dem Aether eine tief lasurblaue Färbung ertheilen, welche Reaction schon auf merkliche Mengen Wasserstoffsuperoxyd hinweist. Dass unter diesen Umständen entsprechend grosse Quantitäten Bleisulfat gebildet werden, bedarf nach meinen früheren Mittheilungen kaum noch der ausdrücklichen Bemerkung.

Die angeführten Thatsachen stellten somit die Bildung des Wasserstoffsuperoxydes bei dem Siedepunkte des Wassers ausser Zweifel und geben, wie ich glaube, auch der Vermuthung Raum, dass HO_2 in vielen anderen als den erwähnten Fällen sich bilden werde, wo nach den bisherigen Vorstellungen über die Zersetzbarkeit dieses Superoxydes dessen Erzeugung eine chemische Unmöglichkeit zu sein scheint.

Es ist eine wohl bekannte Thatsache, dass die langsame Oxydation von Materien, welche unter der Mitwirkung des Wassers durch den gewöhnlichen Sauerstoff bewerkstelligt

wird, bei höherer Temperatur rascher als bei niedrigerer erfolgt, wie uns hievon die langsame Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft ein sehr augenfälliges Beispiel liefert und meine eigenen Versuche haben des Weiteren dargethan, dass bei solchen Oxydationen in der Regel auch Wasserstoffsuperoxyd zum Vorschein kommt, dessen Menge der Raschheit der stattfindenden Oxydation entspricht. Da letztere nach meiner Betrachtungsweise auf der chemischen Polarisation des anwesenden neutralen Sauerstoffes beruht und dieselbe wesentlich bedingt ist, durch die grosse Neigung des vorhandenen Wassers mit Θ zu Wasserstoffsuperoxyd sich zu verbinden, so bin ich geneigt, auch der Wärme einen begünstigenden Einfluss auf das Auseinandergehen des neutralen Sauerstoffes in seine beiden einander entgegengesetzt thätigen Modificationen beizumessen, wenn ich auch nicht anzugeben vermag, worauf dieser Einfluss sowohl als auch die Gegensätzlichkeit besagter Sauerstoffzustände beruht. Ich muss es deshalb für wahrscheinlich halten, dass bei der Berührung einer oxydirbaren Materie (z. B. des Zinkes mit HO und O) selbst bei Temperaturen, welche noch weit über den Siedepunkt des Wassers hinaus gehen, wobei aber die Oxydation nur auf Kosten des vorhandenen freien Sauerstoffes bewerkstelligt wird, immer noch die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd stattfinde, obwohl letzteres unter derartigen Umständen wo nicht völlig, doch dem grössten Theile nach sofort wieder in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff zerfallen müsste, weshalb es auch schwierig sein dürfte, selbst mit Hilfe der empfindlichsten Reagentien die etwa noch übrig gebliebenen Spuren des Superoxydes zu entdecken.

Die voranstehenden Mittheilungen dürften, wie ich glaube, die Ueberzeugung geben, dass die Oxydationsvorgänge immer noch nicht so vollständig als wünschenswerth gekannt und verstanden seien und auf diesem für die Chemie so wichtigen Erscheinungsgebiete dem Forscher noch eine reiche Ernte von Entdeckungen in Aussicht stehe. Und bei der grossen Bedeutung, welche die Beziehungen des Sauerstoffes zu den übrigen Materien einfacher und zusammengesetzter Art haben, versteht es sich von selbst, dass von einer

genügenden Theorie der Oxydation keine Rede sein kann, so lange uns noch fundamentale darauf bezügliche Thatsachen unbekannt sind, weshalb im Interesse der Wissenschaft recht sehr zu wünschen ist, dass die Aufmerksamkeit der Chemiker mehr, als bisher geschehen, diesem so wichtigen Gegenstande sich zuwenden möchte.

XIX.

Ueber die Einwirkung des Platins, Rutheniums, Rhodiums und Iridiums auf das Chlorwasser, die wässerigen Lösungen der Hypochlorite, das Wasserstoffsuperoxyd und den ozonisirten Sauerstoff.

Von

Prof. Dr. Schönbein.

In einer meiner letzten der Königl. Bayer. Akademie gemachten Mittheilung ist die Angabe enthalten, dass die alkoholische Photocyaninlösung, mit nicht mehr als der nöthigen Menge Chlorwasser entfärbt, wie durch das Sonnenlicht, so auch durch den Platinmohr sofort wieder gebläut werde. Da diese Wiederfärbung auf einer Abtrennung des Chlors vom Photocyanin beruht, so könnte sie möglicher Weise dadurch bewirkt werden, dass das fein zertheilte Platin mit dem Chlor sich verbände, wie diess das Thallium, Zink, Zinnchlorür und andere chlorgierige Materien thun, welche meinen früheren Angaben zufolge, die durch Chlorwasser gebleichte Photocyaninlösung wieder zu bläuen vermögen. Es könnte die besagte Bläuung aber auch davon herrühren, dass das Platin ähnlich dem Lichte wirkt, d. h. das mit dem Photocyanin vergesellschaftete Chlor bestimmte, mit dem vorhandenen Wasser in Salzsäure und Sauerstoff sich umzusetzen.

Da bekanntlich das wässerige Chlor nur äusserst langsam mit dem Platin sich verbindet, der Platinmohr aber augenblicklich die durch Chlorwasser entfärbte Photocyaninlösung zu bläuen vermag, falls darin kein überschüssiges *Chlor* vorhanden ist, so musste ich vermuthen, dass das Platin

se rasche Bläuung auf die letztere Weise, d. h. durch die
setzung des Chlors und Wassers in Salzsäure und Sauer-
ff bewerkstellige und wie die nachstehenden Angaben
gen werden, hat sich auch diese Vermuthung als voll-
mmen begründet erwiesen. Beim Einführen von Platin-
hr in starkes Chlorwasser entwickeln sich sofort aus dieser
issigkeit zahlreiche Luftbläschen, welche in geeigneter
ise aufgefangen, als gewöhnliches Sauerstoffgas sich er-
isen, wobei es sich von selbst versteht, dass diese Gasent-
dung um so lebhafter ausfällt, je reicher das Wasser an
lor und je grösser die Menge des damit in Berührung ge-
zten Platinmohres ist. Bei einem mit 80 Grm. Chlor-
sser und 5 Grm. Platinmohr angestellten Versuch erhielt
im Laufe von 12 Stunden 15 C.C. Sauerstoffgas, welcher
gabe ich noch beifügen will, dass auch der frisch bereitete
tinschwamm eine noch merkliche Entbindung dieses Gases
dem Chlorwasser bewirkt, obwohl eine viel schwächere
diejenige ist, welche unter sonst gleichen Umständen der
tinmohr verursacht.

Bei weitem kräftiger als das Platin wirkt das schwamm-
mige Ruthenium umsetzend auf das Chlorwasser ein, wie
folgenden Angaben zu ersehen ist. Führte ich in ein mit
rkstem Chlorwasser gefülltes und in der gleichen Flüssig-
t umgestürztes Probegläschen einige kleine Stückchen sehr
rösen Rutheniumschwammes ein, welche zusammen nur
5 Grm. wogen, so erfolgte um dieselben augenblicklich
e so lebhafte Gasentwickelung, dass die Schwammstück-
en dadurch in die Höhe gehoben wurden und schon nach
Minuten volle 5 C.C. Sauerstoffgas entwickelt waren,
bei kaum zu bemerken nöthig sein dürfte, dass diese Gas-
twickelung anfänglich am lebhaftesten sich zeigte und mit
r Abnahme des in der Versuchsflüssigkeit vorhandenen
ien Chlors schwächer wurde.

Unter häufiger Erneuerung des Chlorwassers liess ich
gleichen Schwammstückchen 14 Tage hindurch auf diese
issigkeit einwirken, ohne eine Abnahme der Lebhaftigkeit
r Sauerstoffentwickelung bemerken zu können, woraus wohl
schlossen werden dürfte, dass die Wirksamkeit des Ruthe-

niums gegenüber dem Chlorwasser nicht vermindert
wie lange man auch beide Substanzen miteinander
rührung sein liesse. Kaum werde ich zu sagen bra
dass das mit dem Rutheniumschwamm in Berührung st
Chlorwasser um so saurer wird, je länger die Einwirku
Metalls auf die genannte Flüssigkeit andauert und
versteht sich von selbst, dass die unter diesen Umständ
bildete Säure nichts anderes als Salzsäure ist, in w
kaum eine Spur von Ruthenium enthalten sein dürfte.
letzterem Umstande darf daher geschlossen werden, da
genannte Metall während seiner Einwirkung auf das
wasser unverändert bleibe und die unter dem Berührun
flusse des Rutheniums bewerkstelligte Umsetzung des
und Wassers in Salzsäure und Sauerstoff eine rein
tische sei. Nicht unerwähnt darf bleiben, dass dies
setzende Wirksamkeit des Metalles in völliger Dunk
ebenso kräftig als im zerstreuten Lichte sich erweist, v
diess daraus schliessen konnte, dass in einem vollk
dunklen Keller der Rutheniumschwamm aus dem Chlor
dieselbe Menge Sauerstoffgas entband, welche unte
gleichen Umständen das Metall in zerstreutem Licht
wickelte. Diese Thatsache zeigt somit, dass das Ruth
völlig unabhängig vom Lichte die Umsetzung des Chlo
Wassers in Salzsäure und Sauerstoff zu bewerkstellige
mag, d. h. wie das Licht selbst wirkt, mit dem grossen
schiede jedoch, dass die Wirksamkeit des Metalles die
des Lichtes bei weitem übertrifft, weshalb man in
Hinsicht das Ruthenium wirklich verdichtetes Licht
könnte, wie diess mein Freund Wöhler gethan als ich ih
beschriebenen Versuch machte. Aus den voranstehend
gaben lässt sich leicht abnehmen, dass mit Hülfe des g
ten Metalles aus Chlor und Wasser auch grössere Meng
Sauerstoffgas sich gewinnen liessen und zu diesem
nichts anderes nöthig wäre, als auf eine gehörig grosse
des von Wasser umgebenen Rutheniumschwammes Ch
leiten, unter welchen Umständen dieser Körper sofort i
säure und Sauerstoffgas sich umsetzen würde, an welch
*stellungs*weise aus nahe liegenden Gründen sich freilic

denken lässt. Glücklicherweise reichen aber nach obigen Angaben schon kleine Mengen Rutheniumschwamm hin, um dessen in theoretischer Hinsicht so merkwürdige Einwirkung auf das Chlorwasser in Vorlesungen augenfälligst zeigen zu können.

Was das Verhalten des Rhodiums zum Chlorwasser betrifft, so entbindet das Metall aus dieser Flüssigkeit ebenfalls Sauerstoffgas und zwar mit ungleich grösserer Lebhaftigkeit, als diess das Platin thut, wie daraus erhellt, dass unter sonst gleichen Umständen das Rhodium ungleich mehr O entbindet als jenes Metall. Und da das bei meinen Versuchen angewendete Rhodium ein gröbliches Pulver darstellte, während das Platin als Mohr gebraucht wurde, so darf wohl angenommen werden, dass das erstere Metall noch um Vieles wirksamer sich erwiesen hätte, wenn es eben so fein zertheilt als das Platin gewesen wäre.

Auch das pulverförmige Iridium scheint das Chlorwasser in Salzsäure und Sauerstoff umzusetzen, wie ich aus den Gasbläschen zu schliessen geneigt bin, welche sich an dem vom chlorhaltigen Wasser umgebenen Metall entwickeln. Da mir aber nur eine sehr kleine Menge von Iridium zu Gebote stand und die dadurch verursachte Gasentbindung eine äusserst schwache war, so habe ich nicht genug Gas erhalten, um über die Natur desselben entscheidende Versuche anstellen zu können, während die Menge des unter dem Berührungseinflusse des Rutheniums, Rhodiums und Platins aus dem Chlorwasser entbundenen Gases mehr als hinreichte, um darin glühende Holzspähne zu entflammen u. s. w., so dass kein Zweifel darüber walten konnte, dass das erhaltene Gas Sauerstoff gewesen sei.

Es soll bei diesem Anlass nicht unerwähnt bleiben, dass ich den bei meinen Versuchen angewendeten Platinmohr der Güte des Herrn Deville, das Rhodium und Iridium derjenigen meines Freundes Wöhler verdanke und der Rutheniumschwamm mir von dem für die Wissenschaft zu früh verstorbenen Entdecker dieses Metalls, Herrn Claus, eigenhändig zugestellt wurde. Bei der Gleichheit der Wirkung, welche das Licht und die erwähnten Metalle auf das Chlorwasser hervor-

bringen, liess sich vermuthen, dass diese Agentien auch in gleicher Weise zum wässerigen Brom und Jod sich verhalten würden. Bekanntlich wirkt selbst das kräftigste Sonnenlicht nur sehr langsam umsetzend auf das Brom- und Jodwasser ein, wie schon daraus zu ersehen ist, dass diese Flüssigkeiten in verschlossenen Gefässen wochenlang der Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichts ausgesetzt werden können, ohne dass dadurch ihre Färbung merklich verändert oder sichtlich Sauerstoffgas entwickelt würde, während das stärkste Chlorwasser unter den gleichen Umständen so rasch in Salzsäure und Sauerstoffgas umgesetzt wird, dass letzteres in sehr merklicher Weise sich entbindet. Meine Versuche haben gezeigt, dass das Ruthenium, Rhodium, Platin, Iridium nur höchst langsam, wenn überhaupt, auf das Brom- und Jodwasser einwirken, woraus erhellt, dass auch in dieser negativen Beziehung die besagten Metalle ähnlich dem Lichte sich verhalten.

Schon lange ist bekannt, dass unter dem Einflusse des unmittelbaren Sonnenlichts aus den wässrigen Lösungen der unterchlorigsauren Salze merkliche Mengen Sauerstoffgas entbunden werden, was selbstverständlich auf einer unter diesen Umständen ziemlich rasch erfolgenden Umsetzung dieser Salze in Chlormetalle, Chlorate und Sauerstoffgas beruht. Diese chemische Lichtwirkung liess mich vermuthen, dass auch die erwähnten Metalle eine solche Umsetzung zu bewerkstelligen vermöchten und die Ergebnisse meiner Versuche haben die Richtigkeit dieser Vermuthung ausser Zweifel gestellt. Schwammförmiges Ruthenium in eine etwas concentrirte Lösung irgend eines alkalischen unterchlorigsauren Salzes, z. B. des Kalkhypochlorites, eingeführt, verursacht auch in vollkommenster Dunkelheit eine sehr lebhafte Gasentwicklung, welche vom gewöhnlichen Sauerstoff herrührt, wie ich mich hiervon durch zahlreiche Versuche überzeugt habe.

Aehnlich dem Ruthenium, aber mit geringerer Lebhaftigkeit, wirken das Rhodium, der Platinmohr und das Iridium auf die gelösten Hypochlorite ein und so weit meine über diesen Gegenstand angestellten Versuche gehen, glaube ich dar-

aus schliessen zu dürfen, dass die genannten Metalle in dem gleichen Grade die unterchlorigsauren Salze zerlegen, in welchem sie das Chlorwasser in Salzsäure und Sauerstoff umsetzen. Jedenfalls zeichnet sich in dieser Beziehung das Ruthenium durch die grösste Wirksamkeit aus, während das Iridium am schwächsten wirkt.

Wie räthselhaft dermalen nun auch noch der umsetzende Einfluss erscheinen muss, welchen die erwähnten Metalle auf das Chlorwasser und die gelösten Hypochlorite ausüben, so erinnert uns diese Thatsache doch unwillkürlich an eine andere Zersetzungswirkung, welche die gleichen metallischen Körper auf das Wasserstoffsuperoxyd hervorbringen und kann man kaum umhin, zu vermuthen, dass zwischen allen diesen zersetzenden Wirksamkeiten, worauf dieselben auch immer beruhen mögen, doch irgend ein Zusammenhang bestehe, d. h. dass alle die erwähnten Um- und Zersetzungen eine gemeinschaftliche Ursache haben.

Eine weitere erwähnenswerthe Aehnlichkeit der Wirksamkeit der genannten Metalle besteht auch darin, dass sie den gewöhnlichen Sauerstoff bestimmen, mit dem Wasserstoff chemisch sich zu verbinden unter Umständen, unter welchen diese Elemente für sich allein vollkommen gleichgültig zu einander sich verhalten, wie auch wohl bekannt ist, dass unter dem Berührungseinflusse des Platins, Rutheniums*) u. s. w. der gewöhnliche Sauerstoff eine Reihe noch anderer Oxydationswirkungen verursacht, welche er für sich allein nicht hervorzubringen vermöchte. Aus allen diesen Thatsachen

*) Ich benutze diese Gelegenheit zu der Bemerkung, dass ich vor einigen Jahren in Gegenwart des Herrn Claus eine Reihe von Versuchen mit dem von diesem Chemiker dargestellten Ruthenium anstellte, aus welchen hervorging, dass dasselbe in einem ausgezeichneten Grade alle die Eigenschaften besitzt, welche das Platin hinsichtlich seines Verhaltens zum Sauerstoff so merkwürdig machen: es katalysirt mit grosser Lebhaftigkeit das Wasserstoffsuperoxyd, bestimmt den gewöhnlichen Sauerstoff mit dem in Weingeist gelösten Guajak die gleiche blaue Verbindung zu bilden, welche der ozonisirte Sauerstoff für sich allein hervorzubringen vermag u. s. w., so dass in diesen Beziehungen das Ruthenium als eines der wirksamsten Platinmetalle betrachtet werden darf.

erhellt, dass die besagten Metalle in ganz eigenthümlichen Beziehungen zum Sauerstoff stehen und unter ihrem Einflusse gewisse Stoffverbindungen entweder gebildet oder zersetzt werden. So unerklärlich nun auch bei dem jetzigen Stande der Wissenschaft alle diese Thatsachen und namentlich die Zersetzungswirkungen für uns sein müssen, welche die erwähnten Metalle auf das Chlorwasser, die Hypochloritlösungen und das Wasserstoffsuperoxyd hervorbringen, so will ich doch jetzt schon wagen, eine Vermuthung über die nächste Ursache dieser so räthselhaften Erscheinungen zu äussern, was ich sicherlich zu thun unterlassen würde, lägen mir nicht einige Thatsachen vor, von denen ich glauben möchte, dass sie den Schlüssel zur Lösung des Räthsels enthalten. Bevor ich jedoch diese Thatsachen näher bezeichne dürfte es angemessen sein, noch einige zweckdienliche Bemerkungen zu machen.

Dass der Sauerstoff sowohl in seinem freien als chemisch-gebundenen Zustand in mehreren allotropen Modificationen zu bestehen vermöge und die letztern durch verschiedenartige Mittel in einander sich überführen lassen, halte ich für eine Thatsache, welche die Ergebnisse meiner vieljährigen über diesen Gegenstand angestellten Untersuchungen ausser Zweifel gestellt haben, wie auch daran nicht gezweifelt werden kann, dass das chemische Verhalten des Sauerstoffs zu andern Materien durch die allotropen Zustände bestimmt wird, in welchem er sich befindet. Wird der gewöhnliche Sauerstoff elektrisirt oder im feuchten Zustande der Einwirkung des Phosphors u. s. w. ausgesetzt, so erlangt er unter diesen Umständen Eigenschaften, die ihm vorher nicht zugekommen, und vermag derselbe nun namentlich Oxydationswirkungen hervorzubringen, welche der gleiche Körper in seinem gewöhnlichen Zustande für sich allein nicht verursachen kann. Worauf diese merkwürdige Zustandsveränderung beruhe, darüber wage ich noch immer nicht irgendwelche Vermuthung auszusprechen; Thatsache ist aber, dass der durch irgend ein Mittel zur chemischen Thätigkeit angeregte Sauerstoff unter *sehr* verschiedenartigen Umständen wieder in seinen gewöhnlichen Zustand der Unthätigkeit zurückgeführt werden kann.

Zu den Mitteln, welche den activen Sauerstoff seiner chemischen Wirksamkeit berauben oder desozonisiren, gehört in erster Linie die Wärme, wie daraus erhellt, dass der auf irgend eine Weise ozonisirte Sauerstoff bei einer Temperatur von 150° mit seinem eigenthümlichen Geruch auch sein oxydirendes Vermögen einbüsst. Ausser der Wärme giebt es aber auch eine ziemlich grosse Anzahl gewichtiger Agentien der verschiedensten Art, welche den ozonisirten Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur in den Zustand der chemischen Unthätigkeit und Geruchlosigkeit zurückzuführen vermögen, ohne dass sie dadurch irgendwie stofflich verändert würden, und zu dieser Klasse von Körpern gehören namentlich das Ruthenium, Rhodium, Platin und Iridium. Wird in eine halblitergrosse Flasche, welche so reich an ozonisirtem Sauerstoff ist, dass darin ein feuchter Streifen Jodkaliumstärkepapier augenblicklich schwarzblau sich färbt, ein halbes Gramm Platinmohr eingeführt, so braucht man das Metallpulver nur wenige Secunden lang mit dem luftigen Inhalt des Gefässes zu schütteln, um denselben seiner Fähigkeit zu berauben, das erwähnte Reagenspapier zu bläuen, welches nun vollkommen weiss bleibt, wie lange man es auch in der Flasche verweilen lässt und kaum brauche ich zu bemerken, dass unter den erwähnten Umständen auch der so charakteristische Ozongeruch verschwindet. Um durch das Platin das Ozon zu zerstören, ist aber nicht einmal das Schütteln nöthig; denn nachdem die ozonhaltige Luft der Flasche ruhig nur wenige Minuten mit dem Metallpulver in Berührung gestanden, vermag sie ebenfalls nicht mehr das Reagenspapier zu bläuen und ist dieselbe geruchlos geworden. Der gleiche Versuch lässt sich auch so anstellen, dass man ozonhaltige Luft durch eine etwas enge Röhre über Platinmohr leitet, unter welchen Umständen der ozonisirte Sauerstoff ebenso verschwindet, als ob er durch eine enge und gehörig erhitzte aber leere Röhre gegangen wäre.

Da nach meinen früheren Versuchen das Platin vom ozonisirten Sauerstoff nicht im geringsten oxydirt wird, wie lange und unter welchen Umständen man auch beide Materien *miteinander in Berührung* stehen lassen mag, so kann das

Verschwinden des Ozons in den erwähnten Versuchen nicht durch die Annahme erklärt werden, dass dasselbe mit dem Metalle sich verbunden habe, und bleibt, wie mir scheint, nur die andere Annahme übrig, dass unter dem Berührungseinflusse des Platins der ozonisirte Sauerstoff in gewöhnlichen übergeführt werde. Aehnlich dem Platinmohr wirken auch das Ruthenium, Rhodium und Iridium zerstörend auf den ozonisirten Sauerstoff ein und da aller Grund zu der Annahme vorhanden ist, dass diese drei Metalle ebenso wenig als das Platin hierbei oxydirt werden, so darf man wohl ihnen das Vermögen beimessen, den ozonisirten in gewöhnlichen Sauerstoff umzuwandeln, auf welche Weise diess auch geschehen möge.

Diese desozonisirende Wirksamkeit des Platins, Rutheniums u. s. w. muss auffallend genug erscheinen, wenn man damit die Thatsache zusammenhält, dass unter dem Berührungseinflusse der gleichen Metalle der gewöhnliche Sauerstoff befähigt wird, eine Reihe von Oxydationen zu bewerkstelligen, denen gleich, welche das Ozon für sich allein zu Stande bringt. Ich vermag zwar diesen scheinbaren Widerspruch nicht zu lösen, da aber auch andere Agentien scheinbar einander entgegengesetzte Wirksamkeiten gegenüber dem Sauerstoff zeigen, wie z. B. das Licht, die Wärme und die Elektricität, welche dieses Element wie zur chemischen Verbindung mit andern Substanzen anregen, so auch zum Gegentheil d. h. zur Abtrennung von einer mit ihm chemisch verbundenen Materie bestimmen können, so brauchen wir uns nicht so sehr darüber zu verwundern, wenn auch die erwähnten Metalle scheinbar einander entgegengesetzte Wirkungen auf den Sauerstoff hervorbringen.

Die Thatsache, dass die Hypochlorite, gleich dem Ozon, äusserst kräftig oxydirende Reagentien sind, berechtigt nach meinem Dafürhalten zu der Annahme, dass diese Salze ozonisirten Sauerstoff enthalten oder Ozonide seien, wie ich auch den gleichen Schluss aus der weiteren Thatsache ziehe, dass nach meinen Versuchen die Hypochlorite und Wasserstoffsuperoxyd in Chlormetalle, Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff sich umsetzen, wie das freie Ozon und HO_2 in Wasser und ebenfalls gewöhnlichen Sauerstoff.

Wenn nun obigen Angaben gemäss das Platin, Ruthenium u. s. w. den freien ozonisirten in gewöhnlichen Sauerstoff überführen, so können diese Metalle wohl das Vermögen besitzen, eine solche Zustandsveränderung auch noch im gebundenen Ozon zu bewerkstelligen und leicht sieht man ein, dass in diesem Falle das umgewandelte Element nicht mehr in seiner bisherigen Verbindung verharren könnte, sondern als gewöhnlicher Sauerstoff gasförmig ausgeschieden werden müsste.

Auch darüber kann kein Zweifel walten, dass die Hälfte des im Wasserstoffsuperoxyd enthaltenen Sauerstoffes in einem ungewöhnlichen d. h. thätigen Zustande sich befindet. Wird nun dieser an Wasser gebundene thätige Sauerstoff auf irgend eine Weise in gewöhnlichen übergeführt, so sind dadurch auch die Beziehungen dieses Körpers zum Wasser geändert und kann derselbe nun nicht mehr fortfahren, mit dem gleichen Wasser dasjenige zu bilden, was wir Wasserstoffsuperoxyd nennen und muss sich daher gasförmig ausscheiden. Wie die Wärme vermögen nun auch die genannten Metalle diese Zustandsveränderung des mit dem Wasser vergesellschafteten thätigen Sauerstoffes zu bewerkstelligen, weshalb sie gleich der Wärme die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds verursachen, ohne hierbei irgendwie stofflich verändert zu werden.

Was nun endlich die Umsetzung des Chlorwassers in Salzsäure und gewöhnliches Sauerstoffgas betrifft, welche durch das Ruthenium u. s. w. bewerkstelligt wird, so muss die Davy'sche Hypothese annehmen, dass die genannten Metalle das von ihr für einfach gehaltene Chlor bestimmen, mit dem Wasserstoff des Wassers zu Chlorwasserstoffsäure sich zu verbinden und der gleichzeitig entbundene Sauerstoff aus dem Wasser stamme. Betrachtet man dagegen mit Berthollet das Chlor als eine innige Verbindung der Muriumsäure mit Sauerstoff und wird ferner angenommen, dass dieser Sauerstoff im ozonisirten Zustande sich befinde, so erklärt sich die durch das Ruthenium u. s. w. bewirkte Umsetzung des Chlorwassers gerade so wie diejenige der Hypochlorite oder des Wasserstoffsuperoxydes, nämlich durch die Annahme, dass unter *dem Berührungseinfluss* des genannten Metalles der ozo-

nisirte Sauerstoff der oxydirten Muriumsäure in gewöhnlichen Sauerstoff übergeführt und diese Zustandsveränderung wesentlich noch begünstigt werde durch die grosse Neigung des vorhandenen Wassers, mit der Muriumsäure ein Hydrat (die Chlorwasserstoffsäure Davy's) zu bilden.

Welche dieser Ansichten für mich die wahrscheinlichere sei, ist nicht nöthig zu sagen, da ich mich anderwärts schon zur Genüge darüber ausgesprochen habe; nur das sei schliesslich noch bemerkt, dass nach den Ergebnissen meiner neuern Untersuchungen sowohl der freie als gebundene ozonisirte Sauerstoff bei vollständiger Abwesenheit des Wassers eben so wenig oxydirende Wirkungen auf irgend eine Materie hervorzubringen vermag, als das Chlor selbst, wie schon aus der einfachen Thatsache sich abnehmen lässt, dass vollkommen trockenes Ozon oder Chlor die gleichbeschaffenen Pflanzenfarbstoffe durchaus nicht zu bleichen vermag, über welchen Gegenstand in meiner Abhandlung „Ueber den Einfluss des Wassers auf die chemische Wirksamkeit des Ozons" die näheren Angaben enthalten sind.

XX.

Ueber Synthesen des Guanidins.

Von

Prof. A. W. Hofmann.

(Monatsber. d. k. Preuss. Akad. d. Wissensch. März 1866.)

Vor nahezu zwanzig Jahren habe ich bei der Einwirkung des Chlorcyans auf das Anilin einen Körper, das *Melanilin**) erhalten, welcher, der Zeit nach, Ausgangspunkt einer sehr merkwürdigen Reihe von einsäurigen Triaminen geworden ist. Das Melanilin, ursprünglich als ein *Diamin*, als *Cyandiphenyldiamin* angesprochen, lässt sich auch von 3 Mol. Ammoniak ableiten, in denen 2 At. Wasserstoff durch Phenyl vertreten sind; es stellt sich alsdann als ein *Triamin*, als *Carbodiphenyltriamin* dar, in welchem die 3 Ammoniakmole-

*) Ann. Chem. Pharm. 67, p. 129.

küle durch die Gegenwart eines vierwerthigen Kohlenstoffatoms zusammengehalten werden.

Dem Melanilin schloss sich später das von Dessaignes*) bei der Oxydation des Kreatins erhaltene *Methyluramin* an. In dieselbe Reihe gehören ferner das bei der Einwirkung des Kohlenstoffchlorids auf Anilin erhaltene *Carbotriphenyldiamin***), sowie die entsprechende Aethylverbindung, das *Carbotriäthyltriamin****), welche sich bei der Behandlung des Natriumäthylats mit cyansaurem oder cyanursaurem Aethyl bildet. Seiner Zusammensetzung nach das interressanteste Glied dieser Reihe ist aber jedenfalls das von Herrn A. Strecker bei der Behandlung von Guanin mit oxydirenden Substanzen gebildete *Guanidin*, in sofern in diesem Körper die drei Ammoniakmoleküle ohne Gegenwart substituirender Atomgruppen, welche seine Constitution verschleiern könnten, durch das Kohlenstoffatom verkettet sind. Die Beziehungen aller dieser Körper zu dem dreifachen Ammoniaktypus erhellt durch einen Blick auf folgende Formeln:

Dreifacher Ammoniaktypus	H_3 H_3 H_3	N_3
Carbotriamin	C^{IV} H_3 H_2	N_3
(Guanidin)		
Carbomethyltriamin	C^{IV} (CH_3) H_4	N_3
(Methyluramin, Methylguanidin)		
Carbodiphenyltriamin	C^{IV} $(C_6H_5)_2$ H_3	N_3
(Melanilin, Diphenylguanidin)		
Carbotriphenyltriamin	C^{IV} $(C_6H_5)_3$ H_2	N_3
(Triphenylguanidin)		

*) Ann. Chem. Pharm. **92**, 407.

) Proceedings of the Royal Society **9, p. 284.

***) Proceedings of the Royal Society **9**, p. 281.

†) *Ann. Chem. Pharm. 118, p. 151.*

Carbotriaethyltriamin	$C^{IV}(C_2H_5)_3$	N_3
(Triaethylguanidin)	H_2	

Der Gedanke lag nahe, das Guanidin, welches durch die schöne Arbeit des Herrn Strecker mit einer Reihe der interessantesten Verbindungen in nächste Beziehung gesetzt worden ist, *mutatis mutandis* nach einem der Verfahren darzustellen, welche die von ihm ableitbaren Verbindungen geliefert hatten.

Als ich vor einiger Zeit das in obiger Tabelle letztgenannte Carbotriäthyltriamin beschrieb*), machte ich bereits darauf aufmerksam, dass sich das Guanidin wahrscheinlich aus der Cyanursäure oder aus dem Biuret werde erhalten lassen, gerade wie der triäthylirte Körper aus dem cyanursauren Aethyl oder dem von diesem abgeleiteten, von den Herren Habich und Limpricht**) entdeckten, indifferenten Zwischenproduct, dem Triäthylbiuret, entsteht.

Cyanursaures Aethyl $C_3(C_2H_5)_3N_3O_3$	Cyanursäure $C_3H_3N_3O_3$
Triäthylbiuret $C_2H_2(C_2H_5)_3N_3O_2$	Biuret $C_2H_5N_3O_2$
Carbotriäthyltriamin $C_2H_4(C_2H_5)_3N_3O$	Guanidin CH_7N_3O

Diese Anschauung ist denn auch seitdem durch den Versuch bestätigt worden, insofern Herr Finckh***) nachgewiesen hat, dass sich das Biuret in der That in Guanidin überführen lässt.

Ich habe mich in neuester Zeit ebenfalls wieder mit Versuchen über die Bildung des Guanidins beschäftigt und bin bei dieser Gelegenheit zu einigen Beobachtungen gelangt, welche mir würdig schienen der Akademie mitgetheilt zu werden.

Das Guanidin, obwohl zuerst in einem ziemlich complicirten Prócess beobachtet, ist gleichwohl ein Körper von ausserordentlich einfacher Zusammensetzung. Nicht mehr als ein Atom Kohlenstoff in seinem Molekül enthaltend, steht diese Base auf der unsichern Grenzlinie zwischen den Ver-

*) Loc. cit.

) Ann. Chem. Pharm. **109, p. 104.

***) Ann. Chem. Pharm. **124**, p. 331.

bindungen der organischen und unorganischen Natur. Das Molekül des Guanidins enthält die Elemente von 1 Mol. Kohlensäure und 3 Mol. Ammoniak — 1 Mol. Wasser.

$$CO_2 + 3H_3N - H_2O = \underbrace{CH_5N_3, H_2O}_{\text{Guanidin}}.$$

Nun gelingt es allerdings sehr leicht, das Molekül des Guanidins unter Zuführung eines Wassermoleküls im Sinne obiger Gleichung in Kohlensäure und Ammoniak zu spalten, allein die Aussicht Kohlensäure und Ammoniak unter Ausscheidung von Wasser in Guanidin zu verwandeln, war in der That eine sehr geringe. Ich habe daher nur wenige Versuche in dieser Richtung angestellt, zumal die Anwendung der Chlorverbindung des Kohlenstoffs einen weit schnelleren Erfolg versprach. Hier lagen die bestimmtesten Analogien vor. Die Einwirkung des Kohlenstoffchlorids auf das phenylirte Ammoniak, das Anilin, hatte mir das triphenylirte Guanidin, das Carbotriphenyltriamin in die Hände geliefert; indem ich statt des Anilins Ammoniak auf Kohlenstoffchlorid einwirken liess durfte die Bildung des Guanidins, des Carbotriamins selbst, mit Sicherheit erwartet werden.

$$\underbrace{CCl_4}_{\substack{\text{Chlorkohlen-}\\\text{stoff}}} + 3H_3N = \underbrace{CH_5N_3, HCl}_{\substack{\text{Chlorwasserstoffsaures}\\\text{Guanidin}}} + 3HCl$$

Der Versuch hat meine Erwartungen nicht bestätigt. Ich bin nicht im Stande gewesen, durch die Behandlung des Chlorkohlenstoffs mit Ammoniak das Guanidin zu erhalten. Trotz mannigfaltiger Abänderungen des Versuchs habe ich bis jetzt in dieser Reaction Guanidin nicht beobachten können. Lässt man eine wässerige Lösung von Ammoniak auf Chlorkohlenstoff einwirken, so erfolgt die Reaction erst bei sehr hoher Temperatur und das möglicherweise ephemer gebildete Guanidin geht wahrscheinlich unter Wasser-Aufnahme alsbald in Kohlensäure und Ammoniak über. Wendet man eine alkoholische Lösung von Ammoniak an, so erfolgt die Einwirkung bei viel niedrigerer Temperatur. Nach zehnstündiger Digestion mit alkoholischem Ammoniak ist jede Spur von Chlorkohlenstoff verschwunden; allein die Umbildung ist eine complicirte, an der sich die Elemente des Alkohols betheiligen; es

entstehen braune, harzige Producte und die Bildung von Guanidin, welche, man kann kaum daran zweifeln, unter günstigen Bedingungen bei dem Zusammentreffen von Chlorkohlenstoff und Ammoniak erfolgen muss, konnte auch hier nicht nachgewiesen werden.

Der Versuch gelingt aber ohne Schwierigkeit, wenn man statt des Chlorkohlenstoffs einen demselben ganz nahestehenden Körper, das von Stenhouse entdeckte Chlorpikrin*) auf das Ammoniak einwirken lässt. Man kann das Chlorpikrin als Chlorkohlenstoff betrachten, in welchem 1 At. Chlor vertreten ist durch die Atomgruppe NO_2, und ich durfte demnach erwarten, dass die Einwirkung des Ammoniaks eine vollkommen ähnliche Umwandlung veranlassen werde, wie sie die Theorie mit dem Chlorkohlenstoff in Aussicht gestellt hatte, mit dem Unterschiede jedoch, dass sich aus dem Chlorpikrinmoleküle neben dem chlorwasserstoffsauren Guanidin nicht 3 Mol. Chlorwasserstoffsäure, sondern 2 Mol. Chlorwasserstoffsäure und 1 Mol. salpetrige Säure abscheiden müssten

$$\underbrace{CCl_3NO_2}_{\text{Chlorpikrin}} + 3H_3N = \underbrace{CH_5N_3,HCl}_{\substack{\text{Chlorwasserstoffsaures}\\ \text{Guanidin}}} + 2HCl + HNO_2.$$

*) Die Darstellung des Chlorpikrins in grösseren Quantitäten gelingt ohne Schwierigkeit, wenn man in folgender Weise verfährt. 45,0 Kilo frisch bereiteten Chlorkalks, mit kaltem Wasser zu einem dicken Brei angerührt, werden in einer verhältnissmässig geräumigen, in kaltem Wasser stehenden und mit Helm und Kühlschlange verbundenen Destillirblase von Steinzeug mit einer auf 30° C. erwärmten gesättigten Lösung von 4,5 Kilo Pikrinsäure versetzt und beide mittelst eines Stabes gemischt. Nach wenigen Augenblicken tritt eine gewaltige Reaction ein; die freiwerdende Wärme treibt den grössten Theil des gebildeten Chlorpikrins in die Vorlage über, welche, um das Entweichen nicht verdichteter Chlorpikrindämpfe in das Laboratorium zu verhindern, mit einer nach dem Schornstein führenden Abzugsröhre verbunden ist. Sobald die erste Einwirkung vorüber ist, erhitzt man das Wasserbad in welchem die Blase steht zum Sieden, um das noch zurückgebliebene Chlorpikrin vollständig überzudestilliren. Die Ausbeute an Chlorpikrin beträgt 114 p.C. der angewandten Pikrinsäure.

Es mag hier auch bemerkt werden, dass ich den Siedepunkt des *Chlorpikrins*, welcher von Stenhouse zu 120° C. angegeben ist, etwas *niedriger*, nämlich 112° C., gefunden habe.

Chlorpikrin kann mit wässerigem Ammoniak Tage lang digerirt werden, ohne eine merkliche Veränderung zu zeigen. Bei 160° vollendet sich die Reaction in wenigen Stunden und zwar genau im Sinne der obigen Gleichung. Allein die salpetrige Säure erleidet bei dieser Temperatur mit dem überschüssigen Ammoniak die bekannte Zersetzung:

$$HNO_2 + H_3N = 2H_2O + 2N.$$

In Folge des enormen Gasdruckes, welchen die Stickstoffentwickelung bedingt, werden die meisten Röhren schon während der Digestion zerschmettert; diejenigen, welche den Druck ausgehalten haben, müssen mit der grössten Vorsicht vor der Lampe geöffnet werden und explodiren nicht selten noch in dem Augenblick, in dem sich die Röhre aufbläst. Ich habe deshalb versucht, die Reaction durch Zusatz von Alkohol zu erleichtern. Eine Lösung von Chlorpikrin in alkoholischem Ammoniak verwandelt sich schon bei 100°, aber langsam. Die Flüssigkeit nimmt eine gelbe Farbe an und nach 48 Std. haben sich Krystalle abgesetzt, die man unschwer als Salmiak erkennt. Man lässt nunmehr erkalten und öffnet die Röhren vor der Lampe um den selbst unter diesen Umständen entwickelten Stickstoff entweichen zu lassen. Nach 6 bis 8 Tagen ist die Einwirkung vollendet, beim Oeffnen der Röhre ist der furchtbare Geruch des Chlorpikrins verschwunden und die Flüssigkeit lässt sich mit Wasser mischen, ohne getrübt zu werden.

Die von den reichlich ausgeschiedenen Salmiakkrystallen getrennte stark ammoniakalische Flüssigkeit enthält neben chlorwasserstoffsaurem Guanidin noch eine erhebliche Menge von Salmiak und salpetrigsaurem Ammoniak. Mit Schwefelsäure angesäuert in eine jodkaliumhaltige Stärkelösung gegossen, bewirkt sie alsbald eine tiefblaue Färbung. Zur Darstellung des Guanidins in reinem Zustande wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingetrocknet und der krystallinische Rückstand mit absolutem Alkohol erschöpft. Es blieb wieder Salmiak ungelöst und die Lösung liess nunmehr beim weiteren Eindampfen ein zerfliessliches Salz zurück, das chlorwasserstoffsaure Guanidin in nahezu reinem Zustande.

Um Spuren noch vorhandenen Ammoniaks zu entfernen

wurde die Base durch Silberoxyd in Freiheit gesetzt und bis zur völligen Entfernung des Ammoniaks auf dem Wasserbade oder unter der Luftpumpe stehen gelassen. Die stark alkalische, aus der Luft schnell Kohlensäure anziehende Flüssigkeit wurde alsdann mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und mit Platinchlorid versetzt. Die prachtvollen sehr löslichen rubinrothen Prismen, welche nach einiger Zeit auskrystallisirten, gaben bei der Analyse nachstehende Zahlen:

I. 1,3600 Grm. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,2214 Grm. Kohlensäure und 0,2949 Grm. Wasser.

II. 0,6424 Grm. Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0,2400 Grm. Platin.

Diese Zahlen stimmen genau mit der Formel

$$2[CH_5H_3.HCl],PtCl_4$$

welche nachstehende Werthe verlangt:

	Theorie		Versuch	
			I.	II.
C_2	24	4,5	4,44	—
H_{12}	12	2,3	2,40	—
N_6	84	15,8	—	—
Pt	198	37,3	—	37,36
Cl_6	213	40,1	—	—
	531	100,0		

Ich hatte gehofft, auf diese Weise grössere Mengen des aus mehr als einem Grunde interessanten Guanidins darstellen zu können. Allein die langsame Verwandlung sowie die Spaltung des gleichzeitig gebildeten salpetrigsauren Ammoniums in gasförmige Producte erschweren den Process. Die Ausbeute ist überdiess nicht einmal die von der Theorie angedeutete. Unter Wasseraufnahme verwandelt sich ein Theil des gebildeten Guanidins in Kohlensäure und Ammoniak. In dem obern Theile der Digestionsröhren zeigte sich nach dem Erkalten stets ein leichter Anflug von kohlensaurem Ammoniak.

Um die Entwickelung des Stickstoffs zu vermeiden, habe ich den interessanten Aether dargestellt, welchen Herr Bassett*) durch die Einwirkung des Natriums auf eine alkoholische Lösung von Chlorpikrin erhalten hat. Dieser Aether, den man nach Herrn Odling's glücklich gewählter Bezeich-

*) Chem. Soc. J. 17, p. 198.

nungsweise als orthokohlensaures Aethyl *(Orthocarbonate of Ethyle)* ansprechen darf, konnte sich durch die Einwirkung des Ammoniaks ebenfalls in Guanidin verwandeln.

$$\underbrace{C(C_2H_5)_4O_4}_{\text{Orthokohlensaures Aethyl}} + 3H_3N + H_2O = \underbrace{CH_5N_3,H_2O}_{\text{Guanidin}} + \underbrace{4[C_2H_5,HO]}_{\text{Alkohol}}.$$

Der Versuch hat auch diese Voraussetzung bestätigt. Bei 100° C. wirken Orthocarbonat und wässeriges Ammoniak nicht auf einander ein, bei 150° aber ist die Zersetzung in kurzer Zeit vollendet. Die klare Flüssigkeit liefert beim Verdampfen eine stark alkalische, bei 100° nicht flüchtige Substanz. Nach dem Verjagen des Ammoniaks wurde die Base mit Chlorwasserstoffsäure und Platinchlorid versetzt. Das sich hierbei ausscheidende Salz hatte alle Eigenschaften der Platindoppelverbindung des Guanidins und lieferte auch bei der Analyse die diesem Salze entsprechenden Zahlen:

I. 0,6716 Grm. Substanz, bei 100° C. getrocknet, mit Schwefelwasserstoff gefällt etc. gaben 0,2501 Grm. Platin.

II. 0,1920 Grm. Substanz, bei 100° C. getrocknet und in ähnlicher Weise analysirt, gaben 0,0718 Grm. Platin.

Diese Zahlen stimmen sehr gut mit der Formel:

$$2[CH_5N_3,HCl],PtCl_4$$

	Theorie	Versuch I.	Versuch II.
Platin-Procente	37,4	37,24	37,40

Die Ausbeute ist aber auch in diesem Falle gering, insofern das freie Guanidin noch grössere Neigung zeigt in Kohlensäure und Ammoniak überzugehen, als das an Säuren gebundene. Ueberdiess ist die Ueberführung des Chlorpikrins in Aethylorthocarbonat langwierig und kostspielig, so dass auch diese Methode für die Darstellung grösserer Mengen von Guanidin nicht zu empfehlen ist.

Die Verwandlung des Chlorpikrins und des orthokohlensauren Aethyls in Guanidin dürfte vielleicht Veranlassung geben, das Verhalten einiger analoger Verbindungen anderer Elemente gegen das Ammoniak zu untersuchen. Man kennt einen dem orthokohlensauren Aethyl entsprechenden Kieselsäureäther,

Orthokohlensaures Aethyl $C(C_2H_5)_4O_4$
Orthokieselsaures Aethyl $Si(C_2H_5)_4O_4$.

Unter geeigneten Bedingungen mit Ammoniak behandelt könnte dieser Körper in ein *siliciumhaltiges Guanidin* übergehen.

Jedenfalls verdient bemerkt zu werden, dass nach der Analyse von Herrn Persoz*) die Molekule des Chlorsiliciums und des Chlortitans nicht weniger als 6 Mol. Ammoniak fixiren. Die entstehenden weissen, durch Wasser leider zersetzbaren Verbindungen lassen sich betrachten als Gemenge von Salmiak mit den chlorwasserstoffsauren Salzen von Guanidinen, welche Silicium und Titan an der Stelle des Kohlenstoffs enthalten, mithin als *Silico-* und *Titanotriamine* anzusprechen wären:

$$Si^{IV}Cl_4 + 6H_3N = 3[H_3N.HCl] + Si^{IV}H_5N_3.HCl.$$

XXI.

Ueber ein verbessertes Verfahren zur Darstellung des Diazo-Amidobenzols.

Von

C. A. Martius.

(Monatsber. d. Königl. Preuss. Akad. d. Wissensch. März 1866.)

Bei Anstellung einer Reihe von Versuchen, deren Resultate ich einer späteren Mittheilung vorbehalte, hatte ich grössere Mengen Diazo-Amidobenzol nöthig, welches ich mir anfänglich nach der von P. Griess beschriebenen Methode bereitete. Diese Methode bietet schon beim Arbeiten mit kleinen Mengen einige Schwierigkeiten dar, denn es ist nicht leicht die Einwirkung des salpetrigsauren Gases auf das wasserfreie oder in Alkohol gelöste Anilin so zu reguliren, dass die Bildung von Nebenproducten, vor Allem die Bildung des mit dem Diazo-Amidobenzol isomeren Amidodiphenylimid dabei vermieden wird; beim Arbeiten in grösserem Massstabe aber ist sie gänzlich unbrauchbar, weil in Folge der durch die Reaction bedingten heftigen Wärmeentwickelung gewöhn-

*) Ann. Chim. Phys. 44, 319.

lich der grösste Theil des angewandten Anilins in harzige Zersetzungsproducte verwandelt wird.

Im Nachstehenden will ich ein modificirtes Verfahren beschreiben, nach welchem es gelingt nicht allein das Diazo-Amidobenzol, sondern überhaupt alle anderen ähnlich zusammengesetzten Verbindungen mit Leichtigkeit und in jeder beliebigen Menge zu bereiten.

Dasselbe gründet sich natürlich ebenfalls auf die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Anilin, es unterscheidet sich aber wesentlich darin von dem Griess'schen, dass ich nicht das salpetrigsaure Gas auf wasserfreies oder in Alkohol gelöstes Anilin wirken lasse, sondern vielmehr eine wässerige Lösung eines salpetrigsauren Salzes auf Salze dieser Base.

Man lässt zu dem Zweck zu trocknem, völlig neutralen krystallisirten chlorwasserstoffsauren Anilin portionenweise und unter beständigem Umrühren eine auf + 5° C. abgekühlte, schwach alkalische Lösung von salpetrigsaurem Natron fliessen. Sehr bald beginnt eine heftige Reaction, die Krystalle des chlorwasserstoffsauren Anilins fangen an sich mit einer gelben Schicht von Diazo-Amidobenzol zu überziehen und endlich gesteht die ganze Masse zu einem gleichförmigen dicken citrongelben Brei. Sobald dieser Zeitpunkt erreicht ist, setzt man, um den Brei etwas flüssiger zu machen, noch etwas Nitritlösung zu, bringt ihn dann auf einen Spitzbeutel, wäscht mit kaltem Wasser nach und befreit endlich das Diazo-Amidobenzol durch Pressen von der anhängenden Mutterlauge. Hat man sorgfältig gearbeitet, so muss alles Anilin in die Diazo-Amidoverbindung übergeführt sein und die Mutterlauge darf nur Spuren von chlorwasserstoffsaurem Diazobenzol enthalten.

Das Gelingen dieser Operation hängt aber noch ab von der Beachtung einiger Vorsichtsmassregeln, die hier genau erörtert werden müssen. Vor Allem ist Sorge zu tragen, dass das chlorwasserstoffsaure Anilin vollständig neutral und krystallisirt ist. Die Nitritlösung soll ein specifisches Gewicht von 1,5 haben und darf höchstens $^1/_2$ p.C. freies Alkali und keine Carbonate enthalten. Man bereitet sie am besten durch Sättigen einer Lösung von kaustischem Natron mit salpetriger Säure. *Ferner ist darauf zu achten*, dass sowohl die Nitrit-

lösung wie die während der Operation gebrauchten Gefässe möglichst kalt gehalten werden und endlich müssen die einzelnen Theile der Operation einander möglichst rasch folgen. Wollte man z. B. nach Zusatz des salpetrigsauren Natrons mit dem Filtriren zögern, so würde, in Folge der leichten Zersetzbarkeit des Diazo-Amidobenzols in Gegenwart von Wasser, der grösste Theil der schon gebildeten Verbindung eine weitere Zersetzung erleiden. Bei Inangriffnahme von 5 Kilogrm. chlorwasserstoffsaurem Anilin muss die ganze Operation in 5 bis 6 Minuten beendet sein. Die Menge der zur Bildung des Diazo-Amidobenzols nöthigen Nitritlösung richtet sich selbstverständlich nach ihrem Concentrationsgrade. Es ist jedoch überflüssig die Stärke derselben zu kennen, da sich der Sättigungspunkt d. h. der Punkt, bei dem alles Anilin in Diazo-Amidobenzol übergeführt ist, im Verlaufe der Operation selbst zu erkennen giebt. Versuche, das Chlorhydrat durch andere Anilinsalze zu ersetzen, lieferten kein günstiges Resultat. Bei Anwendung des Nitrats findet die Bildung des Diazo-Amidobenzols zu rasch statt, bei Sulfat, Oxalat, Phosphat dagegen zu langsam, in Folge der geringen Löslichkeit dieser Salze in Wasser.

Das nach diesem Verfahren bereitete rohe Diazo-Amidobenzol kann aus Aetherweingeist in citrongelben Blättchen krystallisirt erhalten werden, mit allen Eigenschaften die ihm von seinem Entdecker beigelegt werden.

Die Chlorhydrate von Toluidin, Cumidin, Naphtylamin und Benzidin liefern bei gleicher Behandlung die diesen Basen entsprechenden Diazo-Amidoverbindungen, ohne dass sich irgend welche Nebenproducte erzeugten und es kann daher die im Obigen beschriebene Methode als die einfachste zur Darstellung der Diazo-Amidoverbindungen empfohlen werden.

XXII.

Beziehungen des Isopropylalkohols zum Propylglykol und Glycerin.

Die eigenthümliche von dem innern Bau der andern einatomigen Alkohole anscheinend verschiedene Constitution des Friedel'schen Isopropylalkohols hat E. Linnemann veranlasst, verschiedene Metamorphosen mit demselben vorzunehmen, welche das Ergebniss lieferten, dass sich aus dem Isopropylalkohol leicht ein zwei- und dreiatomiger Alkohol gewinnen lasse, von denen der erstere mit Propylglykol, der andere mit Glycerin identisch ist. (Ann. d. Chem. u. Pharm. 136, 37.)

Zu der Darstellung des Isopropylalkohols diente reines, aus seiner Verbindung mit zweifachschwefligsaurem Natron abgeschiedenes Aceton von 56° Siedepunkt, welches mit 5 Vol. Wasser verdünnt, mit Natriumamalgam so lange behandelt wurde, bis viel freies Gas auftrat. Die Flüssigkeit wurde abgegossen und destillirt, der unter 100° übergehende Antheil mit scharf getrocknetem Chlorcalcium zu dickem Brei angerieben und dieser im Vacuo schnell getrocknet. Unter Verdunsten des beigemengten Acetons hinterbleibt eine Verbindung des Isopropylalkohols mit Chlorcalcium als trocknes Pulver, welche durch mässige Wärme über freiem Feuer zersetzt wird. Es geht der Alkohol als Flüssigkeit von 80—88° Siedepunkt über und wird durch fractionirte Destillation in drei ungleiche Theile zerlegt: von diesen siedet der eine ($^1/_4$) zwischen 80—82°, der andere ($^5/_8$) zwischen 82—84°, der dritte ($^1/_8$) zwischen 84—89°. Der mittlere Theil, mehrmals über Natrium rectificirt, lieferte den reinen und wasserfreien Propylalkohol.

Der *Isopropylalkohol* C_3H_8O ist farblos, leicht beweglich von schwach alkoholartigem Geruch. Siedepunkt 83—84° unter 0,739 M. B. Spec. Gew. 0,791 bei + 15°. Bei — 20° noch nicht fest. Optisch inactiv. In allen Verhältnissen in Wasser löslich. Zusammensetzung:

	Ber.	Gef.	
C	60,00	59,93	59,89
H	13,33	13,54	13,50
O	26,67	—	—

Der Vf. zählt wenigstens drei Hydrate desselben auf:

1) $(C_3H_8O)_3 + (H_2O)_2$. Siedepunkt 78—80° unter 0,738 M. B. Spec. Gew. 0,832 bei 15°. Bei —20° nicht fest. Bildet sich bei Destillation des wässrigen Isopropylalkohols im Wasserbad.
2) $(C_3H_8O)_2 + H_2O$. Siedepunkt 80°. Von Erlenmeyer erhalten bei unvollständiger Entwässerung des vorigen Hydrats durch kohlensaures Kali.
3) $(C_3H_8O)_3 + H_2O$. Siedepunkt 81°. Spec. Gew. 0,800 bei + 15°. Entsteht bei Entwässerung des Isopropylalkohols durch CuS.

Isopropylbromür C_3H_7Br. Farblos, leicht beweglich, riecht wie Bromoform. Siedepunkt 60—63° unter 0,739 M. B. Spec. Gew. 1,320 bei + 13°. Wird bereitet durch Erhitzen von mit Bromwasserstoff gesättigtem Isopropylalkohol auf 150°.

Isopropyljodür C_3H_7J. Farblos, von 1,70 spec. Gew. bei + 15°. Siedepunkt 89—90° unter 0,735 M. B. Darstellung: Destillation des Alkohol mit concentrirter Jodwasserstoffsäure.

Isopropylchlorür C_3H_7Cl. Farblos, leicht beweglich. Siedepunkt 36—38° unter 0,741 M. B. Spec. Gew. 0,874 bei + 10° C. Bereitung wie die des Bromürs.

Die bisher angeführten Eigenschaften des Isopropylalkohols und der genannten Aetherarten sind unter einander abweichend. So finden wir den Siedepunkt des Alkohols angegeben von Friedel (aus Aceton bereitet) zu 86—88°, von Berthelot (aus Propylen) zu 81—82°, von Erlenmeyer (aus Glycerin, Jodpropyl) zu 82—85°, von Simpson (aus Jodallyl Jodpropyl) zu 85—88°.

Vom Isopropyljodür sind folgende Siedepunkte und spec. Gewichte angegeben: von Friedel (aus Aceton, Isopropylalkohol) 90—95°, von Erlenmeyer (aus Glycerin) 89°, spec. Gewicht 1,714 bei 16°; von Linnemann (aus Aceton, Isopropylalkohol) 89—90°, spec. Gewicht 1,70 bei 15°, (aus Gly-

cerin) 89—90°, spec. Gew. 1,71 bei 15°, (aus Glycerin, Akrolein, Isopropylalkohol) 89—90°, spec. Gew. 1,69 bei 15°; von Simpson (aus Glycerin-Jodallyl) 92—94°, spec. Gew. 1,73; von Würtz (aus Propylen-Propylglykol) 93°, spec. Gewicht 1,725 bei 0°.

Vom Isopropylbromür sind angegeben von Friedel (aus Aceton-Isopropylalkohol) 60—63°; von Linnemann (ebenso) 60—63° und 60—62°, spec. Gew. 1,32 bei 13° und 1,33 bei 21° C.

Vom Isopropylchlorür (aus Propylen bereitet) giebt Berthelot ca. 40° als Siedepunkt.

Verhalten gegen Brom. Wenn wasserfreier Isopropylalkohol mit 2 Molek. Brom successive vermischt und erwärmt wird, so entweicht Bromwasserstoff neben einer flüchtigen Flüssigkeit und das Brom ist aufgenommen. Vereinigt man das Destillat mit dem Retorteninhalt und vermischt das Ganze mit Wasser, so scheidet sich ein Oel ab, welches heftig zu Thränen reizt und bei 60° zu sieden beginnt, jedoch bei fortwährend steigendem Thermometer schon bei 160° verkohlt. Man kann aus den niedriger siedenden Antheilen nachdem sie mit Kalilauge behandelt sind, Isopropylbromür und eine zwischen 142—145° siedende Substanz abscheiden, welche ein Gemenge von sehr wenig Propylenbromid und viel Bromoform ist. Letzteres ist augenscheinlich Product der Einwirkung von Kali auf gebromtes Aceton, welches in der That in dem rohen Oel nachzuweisen ist. Der Vf. gewann daraus einfach gebromtes Aceton als eine stark zu Thränen reizende, bei 135—150° siedende Flüssigkeit, die mit Zink und Salzsäure gewöhnliches Aceton lieferte.

Die Producte der Einwirkung des Broms auf Isopropylalkohol waren also: Isopopylbromür, Propylenbromid und gebromte Acetone. Die Anwesenheit des Propylenbromids veranlasste den Vf. zu Versuchen über die substituirende Wirkung der Halogene auf die betreffenden Haloidäther des Isopropyl-Alkohol.

Verhalten der Haloidäther gegen Halogene. Isopropylchlorür leiht sich weder für Brom noch für Chlor zu Substitutionen her.

Isopropyljodür dagegen wird von Chlor und Brom leicht angegriffen. Durch Behandlung desselben mit Chlor oder chlorsaurem Kali und Salzsäure erhält man ein Product, aus welchem nach Beseitigung der unter 130° siedenden einen Hälfte, aus der andern zwischen 130 und 170° siedenden als wesentlicher Bestandtheil *Trichlorhydrin* als farblose Flüssigkeit von 1,417 spec. Gew. bei + 15° und 154—159° Siedepunkt unter 0,739 M. B. gewonnen werden kann.

Ihre Zusammensetzung fand sich völlig in Uebereinstimmung mit dem aus dem Glycerin stammenden $C_3H_5Cl_3$ und eben so ihr Verhalten gegen Natrium (womit sie bei 60° siedendes *Allyl* lieferte) und gegen Kali (womit sie Dichlorglycidäther gab). Man sieht hier also den nahen Zusammenhang des Isopropylalkohols mit dem Glycerin und es dürfte bald ein Weg zur künstlichen Darstellung des letztern aus Trichlorhydrin gefunden werden.

Das bis jetzt aus Glycerin, aus Jodallyl und Isopropyljodür dargestellte Trichlorhydrin zeigt völlig identische Eigenschaften, d. h. Trichlorallyl, Bichlorisopropylchlorür und Monochlorpropylenchlorid sind mit Trichlorhydrin identische Substanzen. Dagegen sind die in der Zusammensetzung entsprechenden Bromverbindungen: das Tribromallyl, Bibromisopropylbromür, Monobrompropylenbromid und Tribromhydrin sämmtlich unter einander verschieden.

Wenn Isopropylbromür mit einem Molek. Brom unter Wasser bis 140—150° erwärmt wird, so bildet sich neben andern Producten *Monobromisopropylbromür* $C_3(H_6Br)Br$ als eine farblos ölartige Flüssigkeit, die bei 140—143° unter 0,740 M.B. siedet, 1,954 spec. Gew. bei 15° hat. Diese ist identisch mit Propylenbromid, obwohl der Siedepunkt des letztern, aus verschiedenen Quellen dargestellt, von den Beobachtern meist höher angegeben wird. Doch sind die Angaben abweichend und man darf annehmen, dass reines Propylenbromid unter 145° siedet.

Durch Behandlung mit essigsaurem Silberoxyd und Eisessig verwandelte sich das Bromid in Monobrompropylen und *Diacetylpropylglykol* (zweifach essigsauren Propylglykoläther),

eine gelbliche ölige bei 180—185° siedende Flüssigkeit, die unlöslich in Wasser war.

Bei Destillation des einfach gebromten Isopropylbromürs über gepulvertes Aetzkali erhält man *Monobrompropylen* C_3H_5Br eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von 1,40 spec. Gew. bei 13°. Siedepunkt 56—58° unter 0,743 M. B. Auch über spec. Gew. und Siedepunkt dieser Verbindung weichen die Angaben Cahours' und Reynold's von denen des Vfs. ab.

Das Monobromisopropylbromür verbindet sich direct mit Brom zu *Brompropylenbromid* C_3H_5Br,Br_2. Siedepunkt 194 bis 196° unter 0,745 M. B. Spec. Gew. 2,39 bei + 10°. Bei —25° nicht fest. Identisch mit dem von Würtz aus Monobrompropylen und Propylenbromid und von Cahours aus Propylenbromid dargestellten Körper.

Mit essigsaurem Silberoxyd zersetzt sich das Brompropylenbromid unter andern in eine schwere ölige Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_3H_4Br_2$, eine bei 127—131° siedende Flüssigkeit von 1,98 spec. Gew. bei + 15°, die nichts anderes als *Allylenbromid* war. Denn sie gab mit Natrium ein stark riechendes Gas, welches in ammoniakalischem Kupferchlorür den bekannten gelben Niederschlag von Allylenkupfer erzeugte.

In Folge dieser Reaction versuchte der Vf. nun auch, ob sich nicht aus den Monobrompropylen eine Allylverbindung möchte erzeugen lassen und auf diese Weise der Weg gefunden werde, um den Isopropylalkohol in den nächst wasserstoffärmeren Allylalkohol und von da aus in Glycerin zu verwandeln. Cahours und Hofmann erachteten schon das aus Allylalkohol dargestellte Allylbromür für identisch mit Monobrompropylen und Dusart behauptet aus letzterem und Rhodankalium Senföl erhalten zu haben.

Die Versuche des Vf. widersprechen diesen Annahmen jedoch in allen Beziehungen. Sein aus dem Isopropylbromür gewonnenes Monobrompropylen glich in allen Eigenschaften dem aus andern Quellen bereiteten und erlitt keine Veränderung weder mit Silberoxyd oder mit Silberoxalat, noch mit Silberacetat oder Silberrhodanid, noch mit essigsaurem Kali, auch *lieferte es keine Spur Senföl* mit alkoholischem Rhodan-

kalium und keine Spur Jodallyl mit Jodsilber. Es ist also nicht in Allylalkohol überführbar. Dabei bleibt die Frage über die Identität des Allylbromürs und Monobrompropylens immer noch eine offene.

Wird Isopropylbromür mit 2 Mol. Brom unter Wasser behandelt, so erhält man nach dem Waschen mit Wasser ein Oel, welches ein Gemisch von unzersetztem Isobromür, Propylenbromid und mehrfach gebromtem Isopropylenbromür ist. Bei —3 bis —5° krystallisirt aus dem bei 180° in der Retorte verbliebenen Rückstand, wenn man ihn in flache Schalen gegossen hat, das *Tribromisopropylbromür* sehr reichlich aus dem öligen *Bibromisopropylbromür* aus. Letzteres $C_3(H_5Br_2)Br$ ist eine schwer zu reinigende, schwach gelbliche, schwere Flüssigkeit, die bei 180—200° siedet und in verdünntem Weingeist gelöst mit Silberoxyd sich zersetzt. Dabei bilden sich Bromsilber, metallisches Silber, eine ölige Flüssigkeit von 150° Siedepunkt, ein leicht lösliches Silbersalz und Glycerin.

Das reine Tribromisopropylbromür $C_3(H_4Br_3)Br$ aus Weingeist umkrystallisirt, bildet weisse Nadeln, die bei + 69° schmelzen, dabei beissenden Geruch besitzen, in Aether, Chloroform und Benzol leicht in kaltem Weingeist wenig sich lösen. Erhitzt zersetzt es sich unter Entwicklung von Brom und Bromwasserstoff. Mit essigsaurem Silber oder Silberoxyd zersetzt es sich leicht in noch näher zu untersuchende Producte. Es ist verschieden von allen den bis jetzt durch die Formel $C_3H_4Br_4$ ausdrückbaren bekannten Verbindungen; am auffallendsten erscheint, dass es nicht mit dem Bibrompropylenbromid identisch ist, da doch das Monobromisopropylbromür = Propylenbromid ist. So verschieden fallen die aus einem und demselben Körper ableitbaren Substitutionsproducte von gleicher Zusammensetzung aus, wenn das eine Mal aller Wasserstoff auf einen Schlag, das andere Mal nur successive ersetzt wird. Es ist also das einfach gebromte Isopropyl $C_3(H_6Br)Br$ identisch mit Propylenbromid $C_3H_6Br_2$, das zweifach gebromte $C_3(H_5Br_2)Br$ verschieden vom Brompropylenbromid $C_3(H_5Br)Br_2$ und das dreifach gebromte $C_3(H_4Br_3)Br$ verschieden vom Bibrompropylenbromid $C_3(H_4Br_2)Br_2$ und vom Tetrabromallylen $C_3H_4Br_4$, aber durch die Stufe Propy-

lenbromid ist es möglich, von hier aus das Isopropylenbromür in Tetrabromallylen zu verwandeln, indem man zuerst Monobrompropylen, aus diesem Brompropylenbromid, aus diesem Allylenbromid und aus diesem Tetrabromallylen anfertigt.

Man kann also durch viele Mittelglieder hindurch vom Aceton zum Allylen gelangen, aber es geht auch auf kürzerem Wege (s. dies. Journ. **97**, 105). Der Weg jedoch, zurück vom Allylen durch den Isopropylalkohol zum Aceton ist noch nicht geöffnet.

Da der Isopropylalkohol bei der Oxydation Aceton giebt, so kann dieses vermittelst der ganzen Reihe vom Kohlenstoff an durch Kohlenoxyd, Ameisensäure (Barytsalz), Propylen, dessen Bromid, Diacetylpropylglykol, Propylglykol, Isopropyljodür, Isopropylalkohol künstlich zusammengesetzt werden. Und da man aus den Bromsubstituten des Isopropyljodürs Glycerin darstellen kann, so gehört auch dieses zu den aus den Elementen Kohlenstoff, Sauerstoff etc. aufzubauenden Verbindungen.

XXIII.

Ueber das Benzylidenbromür und zwei davon derivirende Kohlenwasserstoffe.

Von

C. Michaelson und E. Lippmann.

(Compt. rend. t. **60**, p. 721.)

Die polyatomigen Hydrocarbüre der aromatischen Reihe sind bis jetzt wenig untersucht und noch weniger ihre Beziehungen zu andern Körpern. Geht man vom Kohlenwasserstoff C_7H_6 aus, so ist das Bittermandelöl (Benzylidenoxyd), welches dem gewöhnlichen Aldehyd (Aethylidenoxyd) entspricht, isomer mit dem Benzylenoxyd, welches noch unbekannt ist, und dem Aethylenoxyd entsprechen würde. Man kann daher zwei verschiedene Radicale annehmen, das Benzyliden und das Benzylen. Von diesem Gesichtspunkte aus würde das von Cahours entdeckte Chlorbenzol $C_7H_6Cl_2$ als Benzylidenchlorür *zu betrachten sein.*

Unsere Versuche hatten nun den Zweck, den Kohlenwasserstoff, C_7H_6, zu isoliren und wir nahmen zu diesem Zwecke das Bittermandelöl als Ausgangspunkt. Da die Chlorüre gewöhnlich durch Natrium schwieriger angegriffen werden, als die Bromüre, so suchten wir das noch unbekannte Benzylidenbromür $C_7H_6Br_2$ darzustellen. Zu diesem Zwecke behandelten wir Bittermandelöl, welches frei von Blausäure war, mit Phosphorsuperbromid. Da die Reaction sehr lebhaft ist, so darf letzteres nur allmählich zugegossen werden; die Flüssigkeit wird dann im Wasserbade wenige Stunden mit überschüssigem Bromid digerirt, um sicher zu sein, dass das Oel vollkommen umgewandelt ist. Setzt man des Bromid zu rasch zu, so tritt leicht Zersetzung und Verkohlung der Masse ein. Die Flüssigkeit wurde nun mit verdünnter Kalilauge gewaschen, um Phosphoroxybromür, Benzylbromür und Benzoësäure zu entfernen. Das Bittermandelöl, welches trotz des überschüssigen Bromids doch noch in ziemlicher Menge vorhanden ist, wird durch Waschen mit einer concentrirten Lösung von zweifach schwefligsaurem Natron entfernt. Man trocknet dann die Flüssigkeit über Chlorcalcium. Sie kann nicht bei gewöhnlichem Drucke destillirt werden, weil sie sich unter Entwicklung von Bromwasserstoff und Bildung eines starken schwarzen Rückstandes zersetzt. Man destillirt deshalb im Vacuum und entfernt die ersten und letzten Portionen des Destillats.

Die Analysen des Destillats gaben die Formel $C_7H_6Br_2$ d. i. Benzylidenbromür. Dasselbe ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche am Lichte röthlich wird; es ist sehr löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser und destillirt bei 20 Mm. Druck zwischen 130 und 140°. Natrium wirkt erst bei 180° darauf ein. Die Reaction ist dann heftig und sehr unregelmässig, man darf deshalb nur mit Quantitäten von 60—80 Grm. auf einmal arbeiten. Man erhitzt vorsichtig und entfernt die Lampe, sowie die Reaction beginnt. Während der ganzen Dauer der Reaction entwickelt sich viel Bromwasserstoff. Die feste Masse wird mit wasserfreiem Aether erschöpft, die Lösung abfiltrirt, der Aether abdestillirt und so lange Natrium hinzugefügt, bis dieses nicht mehr angegriffen wird. Das Product der Reaction bildet dann eine fast schwarze,

halbflüssige Masse. Diese giebt bei abermaliger Destillation eine kleine Menge einer Flüssigkeit, aus welcher durch 3 Rectificationen eine bei 109,5° siedende Flüssigkeit abgeschieden werden konnte, von der die Analyse zur Formel des Toluols C_7H_8 führte. Rauchende Salpetersäure gab damit einen krystallinischen Niederschlag, der Binitrotoluol zu sein schien.

Der Rückstand, welcher nach Entfernung des Toluols in der Retorte blieb, war ein schwarzes Harz, welches durch Krystallisation sich nicht reinigen liess. Es gab aber durch Destillation mittelst Wasserdampf gelbe Tropfen, die krystallinisch erstarrten. Dieser Körper löst sich leicht in Aether und krystallisirt beim Verdampfen desselben daraus. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether und Abpressen des anhängenden Oels erhält man zuletzt lange farblose Prismen, deren Analyse auf die Formel $C_{14}H_{14}$ führt. Mit rauchender Salpetersäure bildet auch dieser Körper ein krystallinisches Nitroproduct.

Dieser Kohlenwasserstoff ist zweiatomig, denn er verbindet sich direct mit 2 At. Brom. Man stellt diese Verbindung dar durch Eintröpfeln von Brom in die ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffs und Abwaschen des krystallinischen Niederschlages mit Aether. Die Formel der Verbindung ist $C_{14}H_{14}Br_2$; sie bildet kleine seideglänzende Nadeln, die sehr wenig löslich in Alkohol und in Aether sind.

Die Einwirkung von Natrium auf Benzylidenbromür lässt sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$C_7H_6Br_2 + 2Na + 2H = C_7N_8 + 2NaB,$$
$$2(C_7H_6Br_2) + 4Na + 2H = C_{14}H_{14} + 4NaBr.$$

Der freie Wasserstoff entsteht dadurch, dass das Natrium einen Theil des Bromürs vollständig unter Bromwasserstoffentwicklung zersetzt, welch letzterer in NaBr und H zerfällt. Der freie Wasserstoff tritt mit der Gruppe C_7H_6 zusammen. Auch eine kohlige Masse bildet sich bei diesem Process.

Dieser feste Kohlenwasserstoff ist vielleicht identisch mit dem Benzil $\left\{\begin{matrix}C_7H_7\\C_7H_7\end{matrix}\right.$, welches Cannizzaro und Rossi aus dem Benzilchlorür, C_7H_6Cl, erhalten haben. Doch bedarf diese *Vermuthung noch der Bestätigung*. Beide Körper haben

gleichen Schmelzpunkt (52°). Trotzdem könnte doch nur eine Isomerie vorliegen. Wir sind mit der Beantwortung dieser Frage beschäftigt.

XXIV.

Ueber einige Amide der Toluylreihe.

Von

Hugo Schiff.

(Compt. rend. t. **60**, p. 913.)

1) Derivate des Toluidins. Die Einwirkung der Aldehyde auf Toluidin beginnt bei gewöhnlicher Temperatur und vollendet sich leicht bei 100°. Man erhält eine Reihe von Verbindungen, welche den entsprechenden Derivaten des Anilins ähnlich sind.

Die Reinigung der harzigen Masse, welche bei Anwendung von Acetylaldehyd entsteht, liefert gelbe warzige Krystalle von Diäthyliden-Ditolamin $N_2\begin{cases}C_2H_4\\C_2H_4\\2C_7H_7\end{cases} = C_{18}H_{22}N_2$.

Diese Base schmilzt bei 60° und verbindet sich mit Säuren zu rothen harzigen Massen, welche in Alkohol löslich sind, durch überschüssiges Wasser aber zersetzt werden. Das Chlorür giebt mit Quecksilber, Gold- und Platinchlorid Niederschläge. Das gelbe Chloroplatinat hat die Formel:

$$C_{18}H_{22}N_2,HCl,PtCl_2.$$

Das ölige Product der Einwirkung von Benzoylaldehyd in Alkohol gelöst, giebt beim Verdampfen eine gelbe krystallinische Masse, die in kochendem Wasser schmilzt und Ditoluiden-Ditolamin ist: $N_2\begin{cases}C_7H_6\\C_7H_6\\2C_7H_7\end{cases} = C_{28}H_{26}N_2$. Diese Verbindung besitzt keine basischen Eigenschaften, man kann sie aber durch eintägiges Erhitzen auf 160° in eine Base umwandeln. Beim Erkalten erhält man gelbe, bei 120—125° *schmelzende* Nadeln, welche sich mit Säuren und Metall*chloriden* verbinden.

Das Akroleïn bildet mit dem Toluidin eine braune harzige Masse von Diallyliden-Ditolamin $N_2\begin{cases}C_3H_4\\C_3H_4\\2C_7H_7\end{cases} = C_{20}H_{22}N_2$.

Es ist eine schwache Base; das Chloroplatinat hat die Formel $C_{20}H_{22}N_2, HCl, PtCl_2$.

Das Oenanthylderivat des Toluidins ist eine ölige Flüssigkeit ohne basische Eigenschaften.

2) Derivate des Toluylendiamins. Die bisherigen Versuche des Vfs., welche sich auf das Ammoniak, Anilin, Amylamin und Toluidin beschränkten, d. h. auf eintypische Basen, haben gezeigt, dass die Einwirkung der Aldehyde immer auf 2 Aeq. der Basen erfolgt. Auch bei den zweitypischen Basen wird der typische Wasserstoff vollständig ersetzt, wenn man sie mit überschüssigem Aldehyd behandelt; aber wie vorauszusehen war, erfolgt die Einwirkung immer nur auf 1 Aeq. Base.

Das Toluydenamin, welches der Vf. verwendete, stammte aus der Fabrik von Collin und Coblenz zu St. Denis, welche den übrigen Theil des Präparats an Hofmann für dessen Untersuchungen abgaben.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird die Base langsam von den Aldehyden angegriffen, leicht dagegen bei 100°.

Oenanthylaldehyd giebt das Diönanthyliden-Toluylendiamin $N_2\begin{cases}C_7H_6\\C_7H_{14}\\C_7H_{14}\end{cases} = C_{21}H_{34}N_2$, welches nach der Gleichung entsteht: $C_7H_{10}N_2 + 2C_7H_{14}O = C_{21}H_{34}N_2 + 2H_2O$.

Es bildet eine sehr schwere Flüssigkeit, welche in Alkohol wenig löslich, in Wasser unlöslich ist. Sie ist nicht basisch, färbt sich aber mit Säuren blutroth.

Bezeichnet man mit αC_7H_6 das Radical des Toluylglykols und mit βC_7H_6 das zweiatomige Residuum des Benzoylaldehyds, so ergiebt sich folgende Reihe von isomeren Körpern:

$N_2\begin{cases}\alpha C_7H_6\\\alpha C_7H_6\\\alpha C_7H_6\end{cases}$	$N_2\begin{cases}\alpha C_7H_6\\\alpha C_7H_6\\\beta C_7H_6\end{cases}$	$N_2\begin{cases}\alpha C_7H_6\\\beta C_7H_6\\\beta C_7H_6\end{cases}$	$N_2\begin{cases}\beta C_7H_6\\\beta C_7H_6\\\beta C_7H_6\end{cases}$
Amarin	intermediäre Glieder		Hydrobenzamid

Das zweite dieser intermediären Glieder, das Ditoluyden-Toluylendiamin, entsteht bei Einwirkung von Benzoëaldehyd auf Toluylendiamin. Es ist krystallinisch und ähnelt dem Hydrobenzamid, unterscheidet sich aber von demselben durch höheren Schmelzpunkt und grössere Beständigkeit. Dasselbe liefert Benzoëaldehyd und stickstoffhaltige Verbindungen der Toluylreihe unter denselben Umständen, unter welchen Hydrobenzamid Ammoniak giebt. Basische Eigenschaften fehlen.

Bei eintägigem Erhitzen auf 150° wandelt sich das Amid in eine krystallinische Base um, die in allen Eigenschaften identisch mit Amarin ist.

Diese Synthese des Amarins giebt offenbar Aufschluss über die Constitution desselben und zeigt zugleich den Weg, auf welchem analoge Diamine mit 2 oder 3 verschiedenen zweiatomigen Radicalen erhalten werden können.

XXV.

Schwefelhaltige Derivate des Toluols.

Ganz auf andere Weise als Vogt (s. d. Journ. **84**, 446) hat C. Märcker (Ann. der Chem. u. Pharm. **136**, 75) ebenfalls aus dem Tuluol zwei Schwefelverbindungen $C_{14}H_8S_2$ dargestellt, welche er mit dem Namen Benzylsulfhydrat und Metabenzylsulfhydrat belegt, Namen, welche Vogt seiner Verbindung $C_{12}H_6S_2$ gegeben hatte. Da die Sulfoverbindungen des Vfs. in nächster Beziehung zum Benzylalkohol stehen, so verdienen sie diese Namen mit grösserem Recht, als die Vogt's.

Benzylsulfhydrat $C_{14}H_8S_2$ erhält man durch Vermischen weingeistiger Lösung von Kaliumsulfhydrat oder Kaliumsulfocarbonat mit Chlor- oder Bromtoluol. Mit Wasser gewaschen und im Vacuo getrocknet ist es eine farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 194—195° C. unzersetzt siedet, 1,058 spec. Gew. bei 20° C. hat, unangenehm lauchartig riecht und die Augen zu Thränen reizt.

Mit Quecksilberoxyd erhitzt es sich heftig und giebt *eine in langen seideglänzenden Nadeln aus Weingeist krystallisirende* Verbindung $C_{14}H_7HgS_2$.

In weingeistiger Lösung wird es durch Quecksilberchlorid weiss gefällt, $C_{14}H_7HgS_2HgCl$, durch essigsaures Blei in hellgelben Blättchen, $C_{14}H_7PbS_2$, durch Silber- und Cadmiumsalze weiss, durch Nickel- und Kupfersalze grün, durch Eisen-, Kobalt-, Platin- und Goldsalze braun.

Metabenzylsulfhydrat, $C_{14}H_8S_2$, bereitet man aus Sulfotoluolchlorür, indem man zuerst sulfotoluolsaures Natron mit Phosphorchlorid in das aus Aether schön krystallisirende und bei 63—64° schmelzende Chlorür, $C_{14}H_7S_2O_4Cl$, verwandelt und dieses hierauf mit Zink und verdünnter Schwefelsäure behandelt. Hierbei geht Metabenzylsulfhydrat über und Metabenzylbisulfür bleibt zurück.

Das Metabenzylsulfhydrat krystallisirt aus Aether in grossen weissen Blättern von starkem eigenthümlichen Geruch, nicht in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Aether löslich. Schmelzpunkt 42,5°, unzersetzt flüchtig.

Mit Quecksilberoxyd verbindet es sich sofort zu weissen, etwas glänzenden Blättern, $C_{14}H_7HgS_2$, eben so mit Sublimat zu $C_{14}H_7HgS_2 + HgCl$. Bleisalze fällen es in orangegelben Flocken, Silbersalze zeisiggrün, Platinchlorid orangefarbig, Goldchlorid hellgrün, Chlorkobalt violett. Am bezeichnendsten ist die Reaction gegen concentrirte Schwefelsäure, welche das Benzylsulfür nicht theilt. Es löst sich nämlich darin mit intensiv blauer Farbe, Zusatz von Wasser fällt einen rothen harzigen Stoff, der sich wieder in Schwefelsäure blau auflöst.

Aus weingeistiger ammoniakalischer Lösung von Metabenzylsulfhydrat krystallisirt an der Luft Metabenzylbisulfür.

Verhalten der beiden Sulfhydrate gegen Salpetersäure.

Benzylsulfhydrat wird durch vorsichtige Behandlung mit Salpetersäure von 1,2 oder 1,4 spec. Gewicht kräftig oxydirt und die Producte sind Bittermandelöl, Benzoësäure, Schwefelsäure und eine gelbe in Wasser lösliche Säure, deren Kalk- und Barytsalze gelbe Krystalle, das Bleisalz citronengelben Niederschlag bildet, alle in der Hitze verpuffend.

Das Metabenzylsulfhydrat wird weit weniger heftig angegriffen und liefert ganz andere Producte, nämlich Oxybenzylbisulfür, Nitro*sulfotoluolsäure* und etwas Schwefelsäure.

Das *Oxybenzylbisulfür*, $C_{28}H_{14}O_4S_4$, welches eine krystallinische Masse nach Einwirkung der Salpetersäure auf das Metabenzylsulfhydrat bildet und aus Weingeist in grossen durchsichtigen Prismen gewonnen wird, schmilzt bei 74°, löst sich leicht in Aether und Benzol, nicht in Kalilauge, und giebt mit Sublimat keinen Niederschlag. Es entsteht nach der Gleichung $2(C_{14}H_8S_2) + 6O - 2\dot{H} = C_{28}H_{14}S_4O_4$.

Die *Nitrosulfotoluolsäure* bildet zerfliessliche Krystalle, ihr *Baryt*salz, $C_{14}H_6Ba(NO_4)S_2O_6 + 2\dot{H}$, durchsichtige, in Weingeist unlösliche, in heissem Wasser leicht lösliche vierseitige Tafeln, ihr *Blei*salz, $C_{14}H_6Pb(NO_4)S_2O_6$, voluminöse, leicht lösliche Krystallblättchen. — Aus der Mutterlauge des Barytsalzes schied sich ein leicht lösliches Salz, wahrscheinlich sulfotoluolsaurer Baryt, aus.

Benzylbisulfür, $C_{28}H_{14}S_4$, welches aus der ammoniakalischen Lösung des Benzylsulfhydrats an der Luft sich ausscheidet krystallisirt in glänzenden weissen Blättern, die bei 66—67° C. schmelzen, leicht in Aether und kochendem Alkohol, nicht in Wasser sich lösen. Es zersetzt sich beim Destilliren und wird durch Wasserstoff im statu nascendi in Barytsulfhydrat zurückgeführt. Mit Metallsalzen giebt es keine Niederschläge.

Metabenzylsulfür, $C_{28}H_{14}S_4$, krystallisirt in grossen Nadeln und Blättern, schmilzt bei 41° C., löst sich nicht in Wasser, aber in heissem Alkohol und sehr leicht in Aether. Seine Entstehung ist schon oben erwähnt; es ist auch ein Nebenproduct bei der Darstellung des Metabenzylsulfhydrats mittelst Zink und Säure aus Sulfotoluolchlorür.

Benzylsulfür, $\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\C_{14}H_7\end{matrix}\right\}S_2$, aus Chlortoluol und Einfach-Schwefelkalium in weingeistiger Lösung bereitet, krystallisirt langsam in langen weissen Nadeln, schnell in glänzenden Blättern, die bei 49° C. schmelzen, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether sich lösen, in der Hitze sich zersetzen und mit Metallsalzen keine Niederschläge geben.

Oxybenzylsulfür, $C_{28}H_{14}O_2S_2$, entsteht bei Behandlung des Benzylsulfürs mit Salpetersäure von 1,3 spec. Gew. Es bildet atlasglänzende Blätter, schmelzbar bei 130° C., unlöslich in

kaltem Wasser, leicht in Aether und Weingeist und ein wenig in heissem Wasser löslich. Unter siedendem Wasser schmilzt es.

Mit starker Salpetersäure verwandelt sich das Oxybenzylsulfür in Benzoësäure, Schwefelsäure und eine gelb gefärbte nicht näher untersuchte Säure.

Der trockenen Destillation unterworfen liefern Benzylsulfür und -bisulfür gleiche Producte, nämlich Schwefelwasserstoff, Toluol, Benzylsulfhydrat und drei krystallisirte, schwer flüchtige Körper, von denen der bei 240 — 250° C. sublimirte die Zusammensetzung $C_{14}H_6$, der in höherer Hitze sublimirte die Zusammensetzung $C_{28}H_{10}S_2$ und der am schwersten flüchtige die Zusammensetzung $C_{52}H_{18}S_2$ hat.

Das *Tolulylen* $C_{14}H_6$ krystallisirt in grossen rhombischen, durchsichtigen Tafeln, die leicht in Aether und Benzol, schwer in Weingeist, nicht in Wasser sich lösen. Schmelzpunkt 120° C.

Das *Tolallylsulfür* $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5\\C_{14}H_5\end{matrix}\right\}S_2$, krystallisirt aus Weingeist als weisses Pulver, ist schwer in Weingeist, leichter in Aether und Benzol löslich. Schmelzpunkt 143—145° C.

Die Verbindung $C_{52}H_{18}J_2$ bildet aus Weingeist krystallisirt lange weisse Nadeln, die in Alkohol nur schwer, in Wasser gar nicht sich lösen. Schmelzpunkt 180° C.

XXVI.

Ueber das Orcin.

V. de Luynes hat früher (s. dies. Journ. **92**, 249 u. **97**, 187) gezeigt, dass das Orcin zu Basen eine grössere Verwandtschaft hat, als man bisher annahm. Bei Fortsetzung seiner Versuche (Compt. rend. t. **60**, p. 920) fand er, dass die wässrige Lösung von Orcin Kalk und Baryt in grosser Menge löst. Diese Lösungen trüben sich beim Erhitzen oder durch Zusatz von Alkohol. Die Niederschläge enthalten Orcin und die angewendete Base, sind aber so veränderlich an der Luft, dass sie nicht genauer untersucht werden konnten.

Ebenso wie mit Basen ist es dem Vf. nun auch gelungen,

Verbindungen des Orcins mit Säuren, wenn auch nicht auf directem Wege, darzustellen, indem er die Chlorüre von Acetyl, Butyryl etc. auf das Orcin einwirken liess.

Diacetylorcin entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorür auf pulverisirtes wasserfreies Orcin nach der Gleichung: $C_{14}H_8O_4 + 2C_4H_3O_2Cl = C_{22}H_{12}O_8 + 2HCl$.

Man wäscht mit Wasser behufs Zersetzung des überschüssigen Chlorürs, fügt trocknes kohlensaures Kali zu und behandelt mit Aether. Die ätherische Flüssigkeit liefert beim Verdunsten eine ölige Masse, welche nach einiger Zeit in sehr schönen farblosen Nadeln krystallisirt. Diese sind reines Diacetylorcin. Dasselbe schmeckt fade und süsslich, schmilzt bei 25° und macht Fettflecke auf Papier, ist unlöslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol und Aether. Mit Kalkmilch gekocht liefert dasselbe Orcin und essigsauren Kalk:

$$C_{22}H_{12}O_8 = C_{14}H_8O_4 + 2C_4H_4O_4 - 4HO.$$

Dibutyrylorcin entsteht bei Einwirkung von Butyrylchlorür auf wasserfreies Orcin und wird wie die obige Verbindung gereinigt. Es ist farblos, schmeckt weniger deutlich und weniger angenehm als die Acetylverbindung, ist unlöslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol und Aether und hat die Formel $C_{30}H_{20}O_8$.

$$C_{30}H_{20}O_8 = C_{14}H_8O_4 + 2C_8H_8O_4 - 4HO.$$

Dibenzoylorcin entsteht erst beim Erwärmen von Benzoylchlorür mit Orcin und wird wie die anderen Verbindungen gereinigt. Es ist farblos geruchlos, schmeckt sehr süss, krystallisirt in sehr harten strahligen Massen, löst sich nicht in kochendem Wasser, aber sehr leicht in Alkohol und Aether.

$$C_{42}H_{16}O_8 = C_{14}H_8O_4 + 2C_{14}H_6O_4 - 4HO.$$

Auch das Succinylchlorür giebt unter diesen Umständen eine krystallisirte Verbindung mit Orcin, welche der Vf. aber nicht analysirt hat.

Aus allen diesen Versuchen des Vfs. geht hervor, dass sich das Orcin den Basen und Säuren gegenüber ganz ähnlich verhält, wie die Phenylsäure. Während aber letztere in Berührung mit den Säurechlorüren nur 1 Aeq. H gegen 1 Aeq. des Säureradicals austauscht, treten beim Orcin 2 Aeq. H gegen 2 Aeq. des betreffenden Radicals aus. Betrachtet man

die Phenylsäure als einatomiges Phenol, so muss demnach das Orcin als zweiatomiges Phenol angesehen werden.

Seiner Formel nach ist das Orcin homolog mit der Oxyphenylsäure $C_{12}H_6O_4$. Letztere giebt mit Säurechlorüren zweisäurige Verbindungen und entsteht aus der Oxysalicylsäure auf dieselbe Weise wie das Phenol aus der Salicylsäure. Die Oxyphenylsäure ist daher das der Phenylsäure entsprechende zweiatomige Phenol, welches dem einatomigen Phenol $C_{14}H_8O_2$ entspricht, das identisch oder isomer mit dem Kresylphenol ist.

Phenol	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$	Oxyphenylsäure	$\left.\begin{matrix}C_{12}H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$
Phenol (?)	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_7\\H\end{matrix}\right\}O_2$	Orcin	$\left.\begin{matrix}C_{14}H_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$

XXVII.

Ueber Bromangelicasäure.

Die bis jetzt vorhandenen dürftigen Notizen von Kekulé und Cahours über das Verhalten des Broms gegen Angelicasäure hat Dr. B. Jaffé durch neue Untersuchungen verbessert und vervollständigt. (Ann. der Chem. u. Pharm. **135**, 291.)

Die zu den Versuchen erforderliche Angelicasäure stellte der Vf. nach Gerhardt's Methode aus Römisch-Camillenöl dar und mittelte die günstigsten Bedingungen dafür aus. Es stellte sich heraus, dass die beste Ausbeute erlangt wird, wenn 10 Th. Oel mit 25 Th. fein gepulvertem Kalihydrat innig verrieben, die gallertige Masse vorsichtig erwärmt und beim Eintreten der Reaction (Aufsteigen weisser Dämpfe) vom Feuer genommen und bis zum Trockenwerden tüchtig durchgerührt wird. Die mit Wasser behandelte Masse wird von dem oben aufschwimmenden Kohlenwasserstoff mit einer Pipette befreit, mit etwas Aether geschüttelt und nach Abheben des letzteren mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei die Angelicasäure als braunes Oel oben aufschwimmt. Sie wird abgehoben, erstarrt nach einiger Zeit grösstentheils zu Krystallen und diese lassen sich durch Abpressen und Waschen mit Wasser völlig *farblos erhalten*. Die braune Mutterlauge liefert

später noch einige Krystalle, aber es hinterbleibt schliesslich noch eine Parthie flüssig.

Die reine Säure, in wasserhellen Prismen angeschossen schmolz bei 45°, löste sich leicht in Alkohol und Aether, fast nicht in kaltem, ein wenig in heissem Wasser.

Unter Wasser befindliche Angelicasäure verbindet sich mit Brom sofort unter heftiger Wärmeentwicklung und nimmt etwa 2 Th. Brom auf, wobei eine zähe braune Masse entsteht die bald krystallinisch erstarrt. Sie wird vorsichtig in kleinen Portionen mit verdünnter Kalilauge unter Abkühlung neutralisirt und die Lösung mit concentrirter Kalilauge vermischt. Hierbei scheidet sich das Kalisalz der Bromangelicasäure in glänzenden Krystallblättchen aus, die man sondert, abpresst und, in Wasser gelöst, tropfenweis mit Salzsäure bis zur bleibenden Trübung, und nach Filtration mit Ueberschuss von Salzsäure versetzt. Dann scheidet sich die *Bromangelicasäure* theils krystallinisch, theils als bald erstarrende Flüssigkeit ab. Man wäscht sie mit Wasser und trocknet sie über Schwefelsäure.

Die weisse krystallinische Bromangelicasäure, $C_5H_8Br_2O_2$, ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, geruchlos und von saurem zusammenziehenden Geschmack, schmilzt bei 76° C. theilweis sich zersetzend, und bleibt aus Aether verdunstet längere Zeit flüssig und gelblich. Sie treibt Kohlensäure aus den Salzen, ist einbasig und giebt mit den Alkalien und alkalische Erden leicht lösliche Salze, mit den Schwermetallen weisse unlösliche Niederschläge.

Die Säure selbst ist ziemlich beständig und zersetzt sich nicht in kochendem Wasser oder Säuren, aber alle ihre Salze, und einige davon schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Das Kalisalz, $C_5H_7KBr_2O_2$, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether, von süssem Geschmack und geruchlos.

Das Kupferoxydsalz ist hellblau, das Eisenoxydsalz gelbbraun, das Blei- und Silbersalz weiss und alle zersetzen sich zu leicht, als dass sie rein dargestellt werden könnten.

Der Aethyläther $\left.\begin{matrix} C_5H_7Br_2O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}O$, ist eine gelbliche Flüssig-

keit von pfeffermünzartigem Geschmack, stark zu Thränen reizend und bei der Destillation theilweis zersetzlich. Siedepunkt etwa nahe bei 185° C.

Durch Natriumamalgam wechselt die Bromangelicasäure die aufgenommenen 2 At. Brom nicht gegen Wasserstoff aus, sondern zerfällt in Bromnatrium und Angelicasäure. Ueberhaupt konnten auch bei der Behandlung der Angelicasäure mit Jodwasserstoff oder Jodphosphor nur Spuren von Baldriansäure beobachtet werden, und sie scheint also nicht leicht geneigt zu sein, Wasserstoff aufzunehmen, wie Fumar-, Maleïn-, Itacon-, Citronen- und Mesaconsäure, deren Neigung zu Bromaufnahme sie theilt.

Erhitzt man bromangelicasaures Kali mit Wasser, so entweichen Kohlensäure und ein Oel, welches mit kohlensaurem Kali gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet wasserhell, schwerer als Wasser, von stechendem Geruch und circa 97° Siedepunkt ist. Es besteht aus C_4H_7Br und entsteht nach folgender Gleichung; $C_5H_7KBr_2O_2 = CO_2 + KBr + C_4H_7Br$. Wird dieses Oel mit Kalilauge behandelt, so entweicht ein hellleuchtend brennendes Gas, das von Brom absorbirt, wie Allylen riecht, aber ammoniakalische Silberlösung nicht fällt. Wahrscheinlich ist das Gas Crotonylen, C_4H_6, denn ein ähnlicher Vorgang hat bei der Bromzimmtsäure statt.

Behandelt man C_4H_7Br mit Brom, so nimmt es unter Wärmeentwicklung davon auf und verwandelt sich in eine dickflüssige Verbindung, $C_4H_7Br_3$, welche eigenthümlich, nicht stechend, riecht, und erhitzt sich leicht zersetzt.

Die Verbindung C_4H_7Br verhält sich also einerseits wie Brombutylen, andererseits wie Bromcrotyl, homolog mit dem Bromallyl. Sieht man sie als Bromcrotyl an, so ist sie das Uebergangsglied der Angelicasäure in die ihr entsprechende Alkoholgruppe.

Dass die Bromangelicasäure mit der ihr isomeren Bibrombaldriansäure nicht identisch sei, lehrt ihr Verhalten gegen Natriumamalgam, und dadurch unterscheidet sie sich von den andern Säuren (Itacon-, Citraconsäure etc.) mit denen sie die Eigenschaft, 2 At. Brom sich zu addiren, gemein hat.

XXVIII.

Ueber Chinin und Chinidin.

Die bemerkenswerthesten Salze dieser Basen sind neuerdings von O. Hesse untersucht worden und zwar in manchen Stücken mit abweichendem Ergebniss von den bisher angenommenen Eigenschaften (Ann. d. Chem. u. Pharm. **135**, 325).

1) Chinin und dessen Salze.

In Bezug auf das reine Alkaloid weist der Vf. Kiessling's Angabe, dass das bei 100° getrocknete Chinin noch 14,24 p.C. Wasser enthalte, zurück und bestätigt die allgemein angenommene Formel $C_{40}H_{24}N_2O_4$.

Das aus der salzsauren Lösung durch Ammoniak gefällte amorphe Chinin enthält anfangs kein gebundenes Wasser, sondern wandelt sich erst nachher, bei Gegenwart von Ammoniak bald, in das krystallinische Hydrat $C_{40}H_{24}N_2O_4 + 6\dot{H}$ um. In stark verdünnter und stark ammoniakalischer Lösung entstanden, sind einzelne Krystalle durch die Lupe erkennbar. Bei gewöhnlicher Temperatur verliert das Hydrat kein Wasser, im Exsiccator jedoch alles. Das wasserfreie Chinin schmilzt bei 176,8° C., das Hydrat bei 57° C. (?) und löst sich bei + 10° C. in *einem gleichen* Theil Aether von 0,7305 spec. Gew. (nach der gewöhnlichen Angabe in 60 Th. Aether).

Salzsaures Chinin, $C_{40}H_{24}N_2O_4 . HCl + 4\dot{H}$ (gewöhnliche Annahme + 3Ḣ). Lange asbestartige Prismen, die nicht verwittern und bei 120° C. ihr Krystallwasser abgeben. Das wasserfreie Salz löst sich bei + 10° C. in 39,4 Th. Wasser.

Dijodwasserstoffsaures Chinin, $C_{40}H_{24}N_2O_4, 2HJ + 10\dot{H}$ (gewöhnliche Annahme + 5Ḣ). Schöne Prismen und Blättchen, die aus erwärmter saurer Chininlösung bei Zusatz von Jodkalium sich ausscheiden. Verliert bei + 30—40° C. viel Wasser und wird matt, schmilzt schnell erhitzt bei 100° und giebt alles Wasser erst bei 120° ab. Das wasserfreie Salz nimmt an feuchter Luft 4Ḣ wieder auf.

Benzoësaures Chinin, $C_{40}H_{24}N_2O_4 . C_{14}H_6O_4$. Kleine weisse wasserfreie Prismen, die sich bei 10° C. in 373 Th. Wasser lösen.

Nelkensaures Chinin, $C_{40}H_{24}N_2O_4 . C_{20}H_{12}O_4$, scheidet sich

aus weingeistiger Lösung von Nelkenöl und Chinin in langen seideglänzenden Prismen aus, welche ein wenig in kochendem Wasser sich lösen, im übrigen schmelzen und krystallinisch erstarren. Es löst sich in 12 Th. Aether von 10° C. Dieses Salz wird weder durch Ammoniak noch durch Kali zersetzt, aber durch Säuren. Bei 110° entlässt die geschmolzene Salzmasse fortdauernd Nelkensäure, ohne diese ganz zu verlieren.

Oxalsaures Chinin. Das *neutrale* Salz, $(C_{40}H_{24}N_2O_4)_2C_4H_2O_8 + 12\dot{H}$ (gewöhnliche Formel $+ 2\dot{H}$ bei 125° C.), bildet lange Prismen, die sehr leicht verwittern und bei 125° C. wasserfrei werden und sich dann in 1030 Th. Wasser von 10° C. lösen.

Das *saure* Salz, $C_{40}H_{24}N_2O_4 . C_4H_2O_8 + 2\dot{H}$, durch Lösen des neutralen Salzes in 1 Aeq. Oxalsäure bereitet, scheidet sich aus der freiwillig verdunstenden wässerigen Lösung in kleinen Prismen ab. In kaltem Wasser ziemlich leicht löslich.

Bernsteinsaures Chinin, $(C_{40}H_{24}N_2O_4)_2C_8H_6O_8 + 16\dot{H}$. Lange, in siedendem Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen, die bei 10° C. 910 Th. Wasser zu ihrer Lösung bedürfen.

Citronensaures Chinin. Das zweibasische Salz, $(C_{40}H_{24}N_2O_4)_2C_{12}H_8O_{14} + 14\dot{H}$ (gewöhnliche Formel $\dot{C}h_2 . \dot{H}_2 . C_{12}H_5O_{11} + 11\dot{H}$), aus kochendem Wasser umkrystallisirt kleine Prismen, die bei 12° C. sich in 930 Th. Wasser lösen.

Das einbasische Salz, $C_{40}H_{24}N_2O_4 . C_{12}H_8O_{14}$, entsteht aus dem vorigen durch Lösen in etwas mehr als dem gleichen Aequiv. Citronensäure. Ziemlich schwer lösliche wasserfreie kleine Prismen.

Phosphorsaures Chinin, $(C_{40}H_{24}N_2O_4)_2PH_3O_8 + 16\dot{H}$. Lange zu Büscheln vereinte Nadeln, die sich in 784 Th. Wasser von 10° C. lösen. Gerhardt's Formel giebt $+ 4\dot{H}$ (?).

Arsensaures Chinin, $(C_{40}H_{24}N_2O_4)_2AsH_3O_8 + 16\dot{H}$, lange weisse Prismen, schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser löslich. Es wird wie das Phosphat durch Wechselzersetzung bereitet.

2) Chinidin.

Unter dieser Bezeichnung versteht der Vf. die 1847 von Winkler entdeckte, von Leers analysirte $(C_{36}H_{22}N_2O_2)$ Base,

welche im käuflichen Chinidin meist in geringer Quantität durch Chinin verunreinigt ist. Die von Pasteur als Chinidin bezeichnete Beimischung des käuflichen Chinidins hat der Vf. so wenig auffinden können, als Stenhouse's Chinidin. Dagegen nimmt der Vf. für sein Chinidin dieselbe Zusammensetzung an, wie Pasteur für das Cinchonidin, nämlich $C_{40}H_{24}N_2O_2$. Es lässt sich diess nur so deuten: Pasteur's Chinidin d. h. die mit dem Chinin isomere, hauptsächlich im Chinoidin enthaltene Base konnte der Vf. nicht auffinden, dagegen war sein Chinidin wesentlich nichts anderes als das, was Pasteur Cinchonidin nennt und ebenfalls als Beimischung des Chinoidins antraf. Es leuchtet diess aus des Vfs. Bemerkung ein, dass Pasteur's und Stenhouse's Chinidin gar nicht mit dem Winkler's zu verwechseln seien, da letzteres mit Chlor und Ammoniak keine grüne Färbung gebe, was ja eben auch ein Kennzeichen von Pasteur's Cinchonidin ist.

Der Vf. reinigte sein Chinidin (Cinchonidin) vom Chinin durch Fällen mit Seignettesalz, Lösen des Niederschlags in Salzsäure, Ausfällen mit Ammoniak und Behandeln des Niederschlags mit Aether. Dabei ging alles Chinin nebst etwas Chinidin in Lösung und das zurückbleibende Chinidin wurde als salzsaures Salz, mehrfach umkrystallisirt, zum Ausgangspunkt der anderen Salze gemacht.

Die Analyse der Base ergab die Zusammensetzung $C_{40}H_{24}N_2O_2$

	Ber.	Gef.		
C	77,92	77,71	77,87	77,56
H	7,79	7,73	7,79	7,87
N	9,09			
O	5,20			

Das Chinidin krystallisirt aus Alkohol in grossen wasserfreien Prismen, die sich in 1680 Th. Wasser von 10° C., etwas leichter in kochendem, in 19,7 Th. 80procentigem Weingeist von + 10° C. und 15,3 Th. eben solchem von + 20° C., und in 76,4 Th. Aether von + 10° C. lösen. Es schmilzt bei 206,5 C. zur farblosen bei 190° krystallinisch erstarrenden Masse.

Die Salze der Base sind theils durch directe Sättigung,

theils durch Wechselzersetzung leicht darstellbar, nur das Phosphat nicht.

Salzsaures Chinidin, $C_{40}H_{24}N_2O_2.HCl + 2\dot{H}$. Grosse monokline Doppelpyramiden, die sich bei + 10° C. in 325 Th. Aether und 38,5 Th. Wasser, bei + 20° in 20,1 Th. Wasser lösen. Wird die Lösung in hoher Temperatur concentrirt, so scheidet sich das Salz in gelblichen, später strahlig erstarrenden Tropfen ab, wahrscheinlich das wasserfreie Salz.

Das *Platinsalz*, $C_{40}H_{24}N_2O_2.2HCl + 2PtCl_2 + 2\dot{H}$, fällt als orangegelbes krystallinisches Pulver nieder, löst sich in kaltem Wasser fast gar nicht, in kochendem ein wenig und verliert bei 130° sein Wasser.

Das *Goldsalz*, $C_{40}H_{24}N_2O_2.2HCl + 2Au_2Cl_3$. Gelbes Pulver, schwerlöslich und bei 100° unter Zersetzung schmelzend.

Dijodwasserstoffsaures Chinidin, $C_{40}H_{24}N_2O_2.2HJ + 2\dot{H}$, scheidet sich bei Zusatz von Jodkalium zu einer sauren Chinidinlösung in citronengelben Prismen aus.

Salpetersaures Chinidin, $C_{40}H_{24}N_2O_2.NHO_6 + 2\dot{H}$. Grosse farblose Prismen, die bei 100° zu einer öligen Masse schmelzen und dabei Wasser verlieren, unter Wasser aber wieder krystallinisch erstarren. Es löst sich in 70,5 Th. Wasser von 10° C.

Benzoësaures Chinidin, $C_{40}H_{24}N_2O_2.C_{14}H_6O_4$. Kurze weisse Prismen, die bei 10° in 340 Th. Wasser sich lösen.

Weinsaures Chinidin, $(C_{40}H_{24}N_2O_2)_2\,C_8H_6O_{12} + 4\dot{H}$. Weisser krystallinischer Niederschlag, bei 10° in 1265 Th. Wasser, in kochendem nur schwer löslich und darum leicht vom weinsauren Cinchonin zu trennen, welches sich in 35,6 Th. Wasser von 16° C. löst. Es verliert bei 120° sein Wasser völlig, nimmt es aber an feuchter Luft bald wieder auf.

Das Antimonoxyd-Chinidin-Tartrat krystallisirt in Prismen, die sich ziemlich leicht in kochendem Wasser lösen und sehr leicht in Alkohol, jedoch keine einfache Formel geben.

Schwefelsaures Chinidin. Das *neutrale* Salz erhält man *wasserhaltig* $(C_{40}H_{24}N_2O_2)_2.S_2H_2O_8 + 12\dot{H}$ in weissen Prismen, die an der Luft $^1/_2$ p.C. Wasser verlieren, bei 100° wasserfrei werden, sich nicht in Aether, aber in 97,5 Th. Wasser von 12° C. lösen. Das wasserfreie Salz wurde unter unbekannten

Umständen in hübschen Prismen oder warzenförmigen Massen erhalten.

Das *saure* Salz, $C_{40}H_{24}N_2O_2 . S_2H_2O_8 + 10\dot{H}$, aus Lösung des ersteren in 1 Aeq. Schwefelsäure gewonnen, krystallisirt in langen farblosen Prismen, die leicht verwittern und leicht in Wasser und Alkohol sich lösen. Die wässerige stark saure Lösung zeigt blaue Fluorescenz.

Das *vierfach* saure Salz, $C_{40}H_{24}N_2O_2 . 2S_2H_2O_8 + 4\dot{H}$, entsteht, wenn das vorige aus verdünnter Schwefelsäure im Exsiccator anschiesst. Es bildet kurze farblose Prismen, trägt in Wasser, nicht in Aether löslich und an letzteren auch keine Säure abgebend. Die stark sauer reagirende wässerige Lösung fluorescirt intensiv.

Unterschwefligsaures Chinidin, $(C_{40}H_{24}N_2O_2)_2 S_4H_2O_6 + 4\dot{H}$. Dünne farblose Prismen, die bei 10° in 221 Th. Wasser sich lösen, ihr Krystallwasser bei 110° verlieren, an feuchter Luft aber bald wieder aufnehmen.

Oxalsaures Chinidin. Das neutrale Salz, $(C_{40}H_{24}N_2O_2)_2 + C_4H_2O_8 + 12\dot{H}$. Lange asbestartige Prismen, die an der Luft ein wenig Wasser verlieren und in 252 Th. Wasser von 10°C. sich lösen. — Das wasserfreie Salz bildet concentrisch gruppirte Prismen zu Warzen vereint.

Bernsteinsaures Chinidin, $(C_{40}H_{24}N_2O_2)_2 . C_8H_6O_8 + 4\dot{H}$. Kleine farblose Prismen, die bei 100° ihr Wasser abgeben und sich in 582,5 Th. Wasser von 10° C. lösen.

Unterphosphorigsaures Chinin bildet zarte Prismen, die sich aus kochendem Wasser umkrystallisiren lassen und leichter als das entsprechende Chininsalz lösen.

Essigsaures Chinidin, $C_{40}H_{24}N_2O_2 . C_4H_4O_4 + 2\dot{H}$. Kleine weisse zu Warzen vereinte Nadeln, sehr leicht in Wasser löslich und bei 100° viel Säure nebst dem Krystallwasser verlierend.

Citronensaures Chinidin. Löst man das Acetat mit 2 Aeq. Citronensäure und dampft ein, so erhält man Prismen, die sich beim Lösen in heissem Wasser zersetzen und man gewinnt dann ein neues Salz, welches auf 1 Aeq. Citronensäure nahezu 2 Aeq. Basis enthält. Dieses bildet sich auch bei *Zerlegung* des salzsauren Chinidins mittelst citronensauren

Natrons. Es verliert bei 120° C. 15,39 Th. Wasser und giebt 68,31 p.C. Chinidin.

Ferrocyanwasserstoff-Chinidin. Die Chinidinsalze werden durch gelbes Blutlaugensalz pulverig oder krystallinisch dottergelb gefällt, ähnlich wie die Cinchoninsalze.

XXIX.

Notizen.

1) Ueber die Färbung des Glases.

D. E. Splittgerber theilt darüber Folgendes mit (Compt. rend. t. 62 p. 352).

Schon im Jahre 1839 habe er in Pogg. Annalen die Aufmerksamkeit der Chemiker auf ein gelbgefärbtes Glas gelenkt. Die Arbeit von Magnus über den schwarzen und den rothen Schwefel haben Licht über die Ursache dieser Färbung gebracht. Magnus zeigte nämlich, dass diese zwei Modificationen des Schwefels ihre Eigenschaften auch in den Verbindungen beibehalten, welche sie mit den Alkalimetallen eingehen, und dass sie ihre Farbe auch den Silicaten mittheilen. Man erzeugt dieses gelbe Glas, indem man gewöhnlichem weissen Glasfluss eine Substanz zusetzt, welche einen kohligen Rückstand lässt, z. B. Weinstein, und darauf achtet, dass keine Sauerstoffentwicklung stattfindet.

Die gewöhnliche Annahme, dass diese gelbe Färbung von freiem Kohlenstoff herrühre, widerlegt der Vf. und zeigt, dass sie von Schwefel herrührt, oder genauer von Schwefelalkalien, die durch Reduction aus Sulfaten sich gebildet haben. Diese Verbindungen sind in der That sehr stark gefärbt. Bei einer Dicke von 0,004 Mm. erscheint das Glas braunroth und während 12 oder 15 Minuten bis zu anfangender Rothgluht erhitzt, wobei es noch nicht erweicht, wird es immer dunkler und endlich fast vollständig undurchsichtig. Es lässt in diesem Zustande nur einfarbiges rothes Licht durch und könnte deshalb gut für Polarisationsapparate oder für Beobachtungen der Sonne gebraucht werden. Erhitzt man das fast undurchsichtig *gewordene Glas bis* zum beginnenden Schmelzen, so

wird es wieder durchsichtig und erlangt seine ursprüngliche Farbe. Von neuem erhitzt wird es wieder dunkelbraun.

Der Vf. hat a. a. O. auf die Analogie aufmerksam gemacht, welche dieser Farbenwechsel des Glases mit dem des Schwefels zeigt, wenn man letzteren erhitzt. Die Wärme bewirkt ähnliche Farbenänderungen bei den Sulfüren, nur sind sie bei diesen nicht von Dauer. Dieser auffallende Uebergang des Weiss in Gelb und Braun kann nicht durch eine chemische Reaction der verschiedenen Elemente des Glases erklärt werden. Man muss vielmehr die Ursache in dem Wechsel des Zustandes suchen, den die Sulfüre durch die Wärme erleiden; der Schwefel derselben geht zuerst in den rothen, dann in den schwarzen Zustand über und deshalb wird ein Glas, in welchem etwas mehr Sulfür ist, ganz undurchsichtig, während ein nur hellgelb gefärbtes Glas beim Erhitzen weder dunkler noch undurchsichtig wird und zugesetzter schwarzer Schwefel nach dem Schmelzen ein gelbes Glas liefert.

Bei der Analyse des hellbraunen Glases, welches diesen Farbenwechsel gut zeigte, erhielt der Vf. folgende Zahlen:

Kieselsäure	62,43
Kalk	9,46
Al_2O_3, Fe_2O_3, Mn_2O_3 .	1,70
KO und NaO . . .	26,04
Schwefel	0,35

Das Glas war mit Salpeter und Soda aufgeschlossen, und der Schwefel als schwefelsaurer Baryt bestimmt worden.

Wenn man den Bestandtheilen eines vollständig weissen Glases 0,75 p.C. schwefelsaures Natron und etwas Zucker zusetzt, so erhält man ein dunkelbraunes Glas, fügt man aber nur Zucker zu, so bleibt das Glas weiss.

Als weitere frappante Analogie zwischen dem gelben Glas und dem erhitzten Schwefel führt der Vf. noch den Umstand an, dass der braunroth gefärbte Schwefel alle brechbareren Strahlen des Spectrums absorbirt und nur die rothen durchlässt. Angeräuchertes Glas lässt im Gegentheil mehr die gelben als die rothen Strahlen durch.

Bei gleicher Dicke zeigten sich zwischen dem schwarzen

und dem gelben Glas keine Differenzen im diathermanen Verhalten. Ein weisses Glas lässt mehr Sonnenwärme durchgehen; Verf. fand das Verhältniss 4 : 6. Auch als Photometer für rothes Licht kann dieses schwarze Glas benutzt werden. Man hält ein sehr scharfes Prisma von ungefähr 4° vor die Augen und beobachtet die Dicke, bei welcher das rothe Licht verschwindet.

---

2) Ueber die Bildung von Formamid aus ameisensauren und oxalsauren Salzen.

Lorin hat früher (s. d. Journ. **94**, p. 63) gezeigt, dass das Formamid sich beim Erhitzen von ameisensaurem Ammoniak bildet. In einer neueren Mittheilung über denselben Gegenstand (Compt. rend. t. **59**, p. 788), theilt der Vf. mit, dass man Formamid auch bei mässigem Erhitzen eines Gemenges aus gleichen Aequivalenten von ameisensaurem Natron und Chlorammonium erhält. Nebenbei bildet sich Kohlenoxyd (12 Liter aus 100 Gramm ameisensaurem Salz). Ameisensauren Kalk statt des Natronsalzes zu nehmen, ist nicht so vortheilhaft, man muss stärker erhitzen und erhält weniger Amid, ausser diesem bilden sich Cyanwasserstoffsäure, kohlensaures Ammoniumoxyd etc. Das entweichende Gasgemisch enthält ungefähr 2 Vol. CO, 3 Vol. H und Spuren von Kohlenwasserstoffen. Ameisensaures Ammoniumoxyd und Chlorcalcium verbinden sich wohl mit einander, geben aber bei 7stündigem Erhitzen auf 280° nur sehr wenig reines Kohlenoxyd neben Cyanwasserstoffsäure und kohlensaurem Ammoniak. Dieser Umstand sowohl, als das rasche Steigen des Siedepunktes der kleinen Menge der erhaltenen Flüssigkeit lässt aber doch vermuthen, dass sich bei dieser Zusammensetzung Spuren von Formamid bilden.

Auch die krystallisirten und trockenen, neutralen oder sauren Ammoniaksalze der Oxalsäure geben bei der trockenen Destillation Formamid. Das neutrale Salz liefert nebenbei sehr viel kohlensaures Ammoniak und wenig Gase, das saure dagegen viel Gase.

---

3) Ueber das Siliciummethyl und die Kieselsäuremethyläther.

Wenn man nach C. Friedel und J. M. Crafts (Compt. rend. t. **60**, p. 970) Siliciumchlorür mit Zinkmethyl einige Stunden auf 200° erhitzt, und das Product mit Kalilauge destillirt, so erhält man Siliciummethyl. In noch grösserer Menge erhält man es, wenn man in dem Frankland'schen Apparat überschüssiges Zink mit Jodmethyl, Zinkmethyl und Chlorsilicium zuerst einige Zeit auf 120° erhitzt, um das Jodür zu zersetzen, dann auf 200° erwärmt, wobei das Chlorsilicium und das Zinkmethyl auf einander wirken. Vor dem Oeffnen des Apparates muss derselbe so stark als möglich abgekühlt werden; auch hüte man sich vor Einathmung der entweichenden Gase.

Das Siliciummethyl, über Kali destillirt und dann mittelst Chlorcalcium getrocknet, bildet eine klare, bei 30—31° siedende Flüssigkeit, welche mit leuchtender Flamme unter Abscheidung von Kieselsäure verbrennt. Der Geruch erinnert an das Siliciummethyl und gewisse Kohlenwasserstoffe. Die Formel ist $Si\overline{C}H_3$. Dampfdichte gef. 3,058, ber. 3,045. Der Siedepunkt des Siliciumäthyls liegt bei 152,5°, also um 122° höher.

Ebenso wie Ebelmen ist es dem Verfasser nicht gelungen, durch Einwirkung von Chlorsilicium auf gewöhnlichen Holzgeist den Kieselsäuremethyläther zu erhalten; auch beim Erhitzen von Kieselsäureäthyläther mit reinem Methylalkohol entsteht derselbe nicht, das Hauptproduct der Reaction ist Diäthyl - Dimethyl - Kieselsäureäther, $Si2\overline{C}_2H_5,2\overline{C}H_3$, eine zwischen 143 und 147° siedende Flüssigkeit, nebenbei entstehen aber noch Producte von höherem Siedepunkt, welche den von dem Vf. beschriebenen Aethylpolysilicaten entsprechen. Die Entstehung dieser höheren Aether, bei Abwesenheit von Aethyl- und Methyloxyd muss der Gegenwart von Wasser zugeschrieben werden, welches der Holzgeist noch enthielt, obwohl derselbe mehrmals über Natrium destillirt worden war. In der That lieferte Methylalkohol, welcher zuvor mit Kieselsäureäther erhitzt oder über wasserfreier Phosphorsäure destillirt worden war, viel mehr von dem gemischten Aether und wenig oder keine Polysilicate.

Der Vf. stellte nunmehr sich völlig reinen Methylalkohol ır (durch Destillation von Oxalsäuremethyläther über Natrium ıd dann über Phosphorsäure) und fand, dass dieser beim Erärmen mit Chlorsilicium fast die berechnete Menge Methyl-ther lieferte. Der Kieselsäuremethyläther, $Si4\mathfrak{C}H_3,\mathfrak{O}_4$, ist ne klare, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit, die ch ziemlich gut in Wasser löst und erst nach längerer Zeit allertartige Kieselsäure abscheidet. Siedepunkt 120—122°, ichte 1,0589 bei 0°; Dampfdichte gef. 5,38; ber. (2 Vol.) 5,26.

Wenn der angewendete Methylalkohol eine gewisse enge Wasser enthält, so entsteht statt des normalen Methyl-thers eine Verbindung $Si_26\mathfrak{C}H_3,\mathfrak{O}_7$, Hexamethyldisilicat. Es iedet zwischen 201 und 202°, hat das spec. Gew. 1,1441 und ie Dampfdichte 9,19, ber. 8,93 (2 Vol.). Dieses Disilicat enthält aber noch viel von dem normalen Silicat. Die Siedepunkte der zwei Methylsilicate liegen denen der Aethylsilicate äher als man erwarten sollte; die Differenz für die normalen ilicate ist 44, für die Disilicate 33.

Ein Tetramethyldisilicat oder die entsprechende Aethyl-rbindung darzustellen, gelang dem Vf. nicht.

---

4) Ueber eine neue Verbindung des Wassers mit kohlensaurem Kalk.

Von

J. Pelouze.

(Compt. rend. t. **60**, p. 429.)

Schon vor dreissig Jahren zeigte ich, dass bei sehr niedriger Temperatur andere Verbindungen entstehen, als in der Wärme, dass z. B. Stickstoffoxyd bei 16° mit einem Alkalisulfit ein Nitrosulfat liefert, während es bei 0° Stickstoffoxydul und ein neutrales Sulfat giebt.

Bei neuen Versuchen in dieser Richtung erhielt ich abermals interessante Resultate.

Wenn man einen Kohlensäurestrom in Kalkwasser von — oder + 1 bis 2° leitet, so erscheint der entstehende Niederschlag anfangs leicht und flockig, wandelt sich aber bald in ein schweres glänzendes krystallinisches Pulver um. Mit Eiswasser *gewaschen und bei niedriger* Temperatur getrock-

net findet man, dass dieser Niederschlag genau 6 Aeq. HO auf 1 Aeq. CaO,CO_2 oder 52 p.C. Wasser enthält. Er wird durch Wärme sehr leicht zersetzt; so verwandelt er sich zum Beispiel bei 30° in einen halbflüssigen Teig, der nichts ist als ein Gemenge von kohlensaurem Kalk mit Wasser. Auch bei 20° tritt eine ähnliche Zersetzung ein, wenn auch nicht so rasch; aber auch in noch niedrigerer Temperatur oder bei längerer Berührung mit Luft verwittert die Verbindung allmählich unter Verlust ihres Krystallwassers.

Auch auf andere Weise gelingt es, das Wasser mit dem kohlensauren Kalk zu verbinden. Wenn man z. B. in eine Chlorcalciumlösung von 0° eine gleichfalls auf 0° abgekühlte Lösung von kohlensaurem Natron giesst, so erhält man einen Niederschlag, der allmählich krystallinisch wird und dann dieselbe Zusammensetzung $CaO,CO_2 + 6HO$ hat.

Es ist bekannt, dass eine andere Verbindung mit 5 Aeq. oder 47 p.C. Wasser leicht entsteht, wenn man eine Lösung von Kalk in Zuckerwasser bei 7—8° an die Luft stellt. Ich erhielt dieselbe viel rascher und in ziemlich grossen Rhomboëdern, als die Zuckerlösung in einer Schale einer etwas höheren aber constanten Temperatur ausgesetzt wurde. Leitet man Kohlensäure in die auf + 1 bis 2° abgekühlte Zuckerlösung, so erhält man das Salz mit 6 Aeq. HO. Bei 30° und darüber entsteht aber stets wasserfreier kohlensaurer Kalk. Zwischen 0 und 30°, z. B. bei 10, 12, 20° entstehen Niederschläge, in welchen 10 — 27 p.C. HO enthalten sind. Die Menge des Wassers variirt mit der Temperatur und der Dauer des Versuchs, sie wird gleich Null, wenn der Versuch sehr lange dauert. Ich konnte bis jetzt nicht feststellen, ob diese Niederschläge neue Hydrate enthielten oder ob sie Gemenge von den Salzen mit 6 und 5 Aeq. HO sind.

---

5) Ueber das Färbende im Smaragd.

Die von Lewy 1858 aufgestellte Ansicht, dass das Färbende im Smaragd von Muso (Neu-Granada) nicht Chromoxyd, sondern eine organische Materie sei, hat Wöhler (Ann. der Chem. und Pharm. III. Supplemente 1864 pag. 127) iderlegt.

Er fand, dass ein tief gefärbter Krystall von Muso, getrocknet bei 100° 6,971 Grm. wiegend, bei der Kupferschmelzhitze in einem Platintiegel sich durchaus nicht entfärbte, sondern nur undurchsichtig wurde. Dabei verlor er 1,62 p.C. an Gewicht.

Der fein geriebene Stein wurde nun mit kohlensaurem Kali-Natron und etwas Salpeter geschmolzen und mit Wasser ausgezogen. Die gelbe Lösung, sammt dem Unlöslichen mit Chlor übersättigt, gekocht und mit schwefliger Säure behandelt, wurde grün und gab nach lange anhaltendem Sieden mit Ammoniak 0,186 p.C. Chromoxyd.

Zum Beweis, dass eine so geringe Menge Chromoxyd in der That eine so intensive Färbung hervorbringen könne, wurden 6,971 Grm. weisses Glas mit 0,013 Grm. Chromoxyd zusammengeschmolzen und boten dieselbe intensiv grüne Farbe wie der Smaragd dar.

---

6) Ueber Morindon.

Das von Anderson aus der *Morinda citrif.* (*Rubiac.*) ausgezogene Morindin und das daraus bereitete Morindon (s. dies. Journ. **47**, 431) hat J. Stenhouse neuerdings wieder untersucht, indem er ein Stück echter Al-Wurzel der Hindus zur Extraction benutzte. (Journ. Chem.-Soc. [2] II, 133.) Er bereitete sich das Morindon durch Sublimation aus dem Extract im Mohr'schen Apparat und fand es in allen Eigenschaften übereinstimmend mit dem Alizarin. Auch Prof. Stokes, dem er eine Probe übergab, fand, dass die ätherische Lösung desselben ganz dieselbe Spectralreaction wie das Alizarin zeigte.

Es ist also zweifellos, dass Anderson's Morindon identisch sei mit Alizarin, was schon Rochleder früher (s. dieses Journ. **56**, 90) ausgesprochen hat. Ob aber Rochleder's andere Vermuthung, dass Morindin identisch mit Ruberythrinsäure richtig sei (s. ib. pag 89) kann der Vf. nicht entscheiden.

Wenn man Morindawurzel mit verdünnter Schwefelsäure kocht, so verwandelt sich das Morindin in Alizarin und man erhält eine dem gewöhnlichen Garanzin analoge Färbeflüssigkeit, die aber *wegen viel brauner* Materie nicht viel werth

ist. Daher wird die Alwurzel schwerlich ein Concurrent des Krapps werden. Aber eine schätzenswerthe Quelle für die leichte Darstellung des Alizarins in reinem Zustande ist sie.

---

7) Malobiursäure, Abkömmling der Harnsäure.

Durch Erhitzen der Barbitursäure (Malonylharnstoff, s. dies. Journ. **96**, 281) mit Harnstoff bis auf 170° entsteht nach A. Baeyer (Ann. der Chem. u. Pharm. **135**, 312) das Ammoniaksalz der *Malobiursäure*: $N_3C_5O_5H_4(NH_4)$. Diese Reaction entspricht der Entstehung des Biurets aus erhitztem Harnstoff (wobei jedoch das Ammoniak entweicht) und die Malobiursäure ist also = Malonylbiuret.

$$\underbrace{N_2C_4O_3H_4}_{\text{Barbitursäure}} + \underbrace{N_2COH_4}_{\text{Harnstoff}} = \underbrace{N_3C_5O_4H_4(NH_4)}_{\substack{\text{malobiursaures}\\ \text{Ammon}}} = N_3\left\{\begin{matrix}(CO)_2\\ (C_2H_2O_2)\\ H_2(NH_4)\end{matrix}\right.$$

Die Bildung der Malobiursäure beruht also auf der Addition der Cyansäure zur Barbitursäure

$$N_2\left\{\begin{matrix}CO\\ C_3O_2H_2\\ H_2\end{matrix}\right. + NCOH = N_3\left\{\begin{matrix}(CO)_2\\ C_3H_2O_2.\\ H_3\end{matrix}\right.$$

Das schmutzig weisse rohe malobiursaure Ammoniak löst man in Kalilauge, fällt die Säure daraus durch Salzsäure und reinigt sie durch mehrmaliges Lösen in Kali und Wiederfällen mit Salzsäure. Man erhält alsdann die Malobiursäure als körnigen Niederschlag, welcher der Bibarbitursäure sehr ähnlich aber leichter in Wasser löslich ist und sich von letzterer dadurch unterscheidet, dass sie mit Wasser und Brom nicht ein gelbes Bromid giebt, sondern sich völlig löst.

Die Salze der Malobiursäure sind amorphe oder feine krystallinische Niederschläge.

Durch erhitzte Salpetersäure geht die Malobiursäure in Dilitursäure über, indem sich von ihr die Cyansäure abspaltet. Bibarbitursäure wird von Salpetersäure nur schwer angegriffen.

XXX.

Ueber Franklinit und Thomsonit.

Von

Fr. v. Kobell.

(Gelesen in der Sitzung d. k. b. Akad. d. Wissensch. am 9. Juni 1866.)

1) Ueber den Franklinit.

Der Franklinit ist zuletzt von Rammelsberg*) chemisch untersucht und analysirt worden. Er berechnete aus der Analyse die Metallmengen für 100 Thle. des Minerals und nahm das Fehlende als Sauerstoff, welchen er so vertheilte, dass das Mangan als Oxyd genommen und nach Abzug des dem Zinkoxyd gehörigen Antheils der Rest für das Eisen zu Oxyd und Oxydul berechnet wurde. Das Resultat dieser Berechnung kann natürlich nur richtig sein, wenn die Analyse richtig ist, nebenher aber giebt es das Verhältniss des Manganoxyds zum Eisenoxydul in der Art, dass bei der Auflösung des Minerals in Salzsäure kein Chlor sich entwickeln sollte, welches doch, obwohl nur in geringem Grade, der Fall ist. Rammelsberg glaubt, dass sich diese Chlorentwicklung dadurch erkläre, dass das Manganoxyd von der Säure früher angegriffen werde als das Eisenoxydul, obwohl auch hier das letztere als die stärkere Basis der Theorie nach das zunächst angegriffene Oxyd sein sollte. Rammelsberg stellte deshalb Versuche mit berechneten Gemengen von Magneteisenerz und auch von Eisendraht mit künstlich dargestelltem Manganoxydul an und bemerkte bei der Lösung in Salzsäure die Chlorentwicklung. — Es kann wohl nicht besonders auffallen, dass unter solchen Umständen, wo ein mechanisches Gemenge behandelt wird und ein amorphes Manganoxyd neben einem krystallisirten Magneteisenerz liegt, dass sich da mit Salzsäure Chlor entwickelt, wenn auch noch Eisenoxydul vorhanden, bei einer chemischen Verbindung aber, wie sie im Franklinit vorkommt, verhält es sich anders und kann die Chlor entwickelnde Lösung kein Eisenoxydul mehr enthalten.

*) Pogg. Ann. 107, p. 312.

In einer Abhandlung über die Anwendung der Phosphorsäure zur Mineralbestimmung*) habe ich (meines Wissens schon vor der Erscheinung der Arbeit von Rammelsberg) angeführt, dass der Franklinit mit concentrirter Phosphorsäure die violette Lösung gebe, wie sie von Manganoxyd und Mangansuperoxyd erhalten wird, eine Lösung, welche von Eisenchlorür entfärbt wird, woraus klar hervorgeht, dass sie kein Eisenoxydul neben dem Manganoxyd enthalten kann.

Es ist demnach nicht möglich, dass der Franklinit mehr Eisenoxydul enthalte, als dessen Manganoxyd durch Abgabe von Sauerstoff zu Eisenoxyd umbildet, es könnte bei einem grösseren Gehalt an Eisenoxydul mit Phosphorsäure keine violette Lösung erhalten werden und analog mit Salzsäure sich kein Chlor entwickeln. Da Rammelsberg 13,51 Manganoxyd im Franklinit angiebt, so kann dessen Gehalt an Eisenoxydul nur 12,31 p.C. sein, während er seiner Berechnung zufolge 29,55 oder auch 33,31 ist. Er giebt nämlich an:

	a.	b.
Manganoxyd	13,51	13,61
Eisenoxyd	31,64	27,50
Eisenoxydul	29,55	33,31
Zinkoxyd	25,30	25,30
	100,00	99,62

Es ist zu verwundern, dass ein gewandter Chemiker wie Rammelsberg keinen directen Versuch anstellte, um seine berechneten Mengen des Eisenoxyduls zu prüfen, da solches sehr einfach geschehen kann. Ich habe, obwohl es nach dem Verhalten des Franklinits zur Phosphorsäure ganz überflüssig erschien, einen betreffenden Versuch gemacht. Ich löste 1,35 Grm. Franklinit als feines Pulver in einer Atmosphäre von Kohlensäure in Salzsäure auf, verdünnte die Lösung mit ausgekochtem Wasser und goss sie in einen geeigneten Kolben, in welchem sich einige Stückchen von carrarischem Marmor befanden, um die Luft durch Kohlensäure zu verdrängen.

*) Gelehrte Anzeigen d. k. b. Akad. d. Wissensch. 1859, No. 47; dies. Journ. 76, 415. Es sei bei dieser Gelegenheit ein Druckfehler in der citirten Abhandlung berichtigt, es soll nämlich bei Vergleichung der oxydirenden Wirkung des übermangansauren Kali und des phosphorsauren Manganoxyds heissen „wie 4:1“, statt „wie 3:1“.

Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wurde ein Theil der im Ueberschuss vorhandenen Salzsäure mit verdünnter Kalilauge abgestumpft und dann durch allmähliches Eintragen von chemisch bereitetem kohlensauren Kalk mit Umschütteln das Eisenoxyd gefällt. Es wurde dann in ein Glas, in welchem Calcitstückchen mit Salzsäure übergossen brausten, filtrirt und der Trichter mit einer Glasplatte bedeckt. Das Filtrat wurde (ohne weiteres Auswaschen des Niederschlags) vom Calcit abgegossen, noch etwas Salzsäure zugesetzt und dann mit Chamäleonlösung geprüft. Diese Lösung war der Art, dass 75 Strichtheile der Messröhre 0,1 Eisen entsprachen. Bei dem Versuch trat die rothe Färbung schon bei dem dritten Strichtheile ein und zeigte sich mit Rücksicht auf das Volumen der zu titrirenden Lösung, dass sie *kein* Eisenoxydul enthielt, während nach Rammelsberg's Annahme die bedeutende Menge von 17—21 p.C. einen Verbrauch von wenigstens 133 Strichtheilen verlangt hätte*). Es scheint demnach bei Rammelsberg's Analyse irgend ein Versehen stattgefunden zu haben, denn es war vorzüglich der erhaltene Ueberschuss von $3^1/_2$ p.C., welcher ihn bestimmte, die Vertheilung des disponiblen Sauerstoffs (nach Abzug des für Mn und Zn nöthigen Antheils) an das Eisen zu Oxyd und Oxydul zu regeln.

Ich habe mich deshalb bemüht, durch eine wiederholte Analyse in der Sache Aufklärung zu erhalten.

Es wurden 2 Grm. Franklinit in einem Kolben in concentrirter Salzsäure gelöst; die Lösung geschah vollkommen ohne allen Rückstand. Sie wurde mit kohlensaurem Natron versetzt, bis ein Präcipitat zu entstehen anfing, dann mit Zusatz von essigsaurem Natron gekocht und das Eisenoxyd filtrirt. Dem Filtrat wurde noch Essigsäure zugesetzt und mit Schwefelwasserstoffgas das Zink gefällt, filtrirt, die Flüssig-

*) Ein solches Titriren an der salzsauren Lösung des Minerals unmittelbar vorzunehmen, geht nicht, weil die gelbe Farbe des Eisenchlorids mit der rothen Manganlösung ein Hyacinthroth giebt, dessen Bildung so unmerklich stattfindet, dass man die Gränze nicht bestimmen kann. Ein Versuch, beim Titriren die Lösung durch ein blaues Glas zu betrachten, liess die Rosenfarbe wohl erkennen, aber auch nicht rein genug für eine *scharfe Bestimmung*.

keit eingedampft, mit chlorsaurem Kali in erwärmter Salzsäure versetzt und das Manganoxyd mit Ammoniak gefällt.

Das Eisenoxyd wurde in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt, geglüht und gewogen, dann weiter auf Thonerde untersucht.

Das Schwefelzink wurde mit dem Filtrum mit Salzsäure erwärmt, filtrirt und in der Siedhitze das Zinkoxyd mit kohlensaurem Natron gefällt, das kohlensaure Zinkoxyd durch Glühen in Zinkoxyd verwandelt und gewogen.

Ich richtete mein Hauptaugenmerk darauf, die Flüssigkeiten, aus welchen das Mangan und Zink gefällt worden war, noch mit Schwefelammonium zu prüfen, die Niederschläge sorgfältig auszuwaschen und beim Glühen des kohlensauren Zinkoxyds die gehörige Hitze wirken zu lassen, da die Kohlensäure nicht ganz leicht vollständig entweicht.

Das Resultat der Analyse war:

Eisenoxyd	66,20
Thonerde	0,80
Manganoxyd . . .	12,40
Zinkoxyd	21,00
	100,42

Diese Analyse stimmt wesentlich mit der von Dickerson überein, von der von Rammelsberg unterscheidet sie sich aber vorzüglich in der Menge des Zinkoxyds, welches von ihm zu 25,3 angegeben wird und wie ich nicht zweifle, zu hoch befunden wurde.

Da der Franklinit magnetisch ist und auf eine nicht besonders feine Magnetnadel wirkt, so ist kein Zweifel, dass er Eisenoxydul enthält und dass daher das oben angenommene Manganoxyd bei der Lösung in Salzsäure zersetzt wird, die dabei stattfindende Chlorentwicklung, sowie die violette Farbe der phosphorsauren Lösung zeigen aber, dass nach der Oxydation des Eisenoxyduls noch ein Ueberschuss von Manganoxyd vorhanden ist. Um diesen kennen zu lernen, wurde 1 Grm. feines Franklinitpulver mit concentrirter Phosphorsäure gekocht und die violette Lösung, welche leicht und vollkommen stattfand, nach dem Erkalten etwas mit Wasser

verdünnt und mit einer Eisenchlorürlösung titrirt, welche auf 500 Strichtheile 0,1 Eisen enthielt.

Die violette Lösung wurde mit 30 Strichtheilen entfärbt. Daraus geht hervor, dass für 100 Thle. Franklinit berechnet 5,789 Manganoxyd unzersetzt in die phosphorsaure Lösung übergehen.

Es ist möglich, dass dieses Manganoxyd zur Mischung des Franklinit gehört, es kann aber auch von eingemengtem Manganoxyd herrühren, wie es in dem den Franklinit oft begleitenden Zinkit als Einmengung vorkommt. Letzteres ist wahrscheinlicher als ersteres, auch aus dem Grunde, weil Rammelsberg bei mehreren Versuchen wechselnde Mengen von Chlor erhielt. Ich nahm es daher als eingemengt an, merke aber, dass der geringen Menge wegen die Formel nicht anders wird, wenn man es auch nicht als eingemengt betrachten will.

Mit Berechnung des Eisenoxyduls wird die Mischung folgende:

Eisenoxyd	54,40	16,32		
Thonerde	0,80	0,36	20,21	3
Manganoxyd	11,63	3,53		
Eisenoxydul	10,62	2,36		
Zinkoxyd	21,00	4,13	6,49	1
Manganoxyd als eingemengt	0,79			
	99,24			

Diese Mischung entspricht der Spinellformel $\dot{R}\ddot{R}$, und man erhält diese ebenfalls, wenn man das Mangan als Oxydoxydul annimmt:

Eisenoxyd	58,36	17,50		
Thonerde	0,80	0,36	20,21	3
Manganoxyd	7,75	2,35		
Eisenoxydul	7,06	1,56		
Manganoxydul . . .	3,48	0,78	6,47	1
Zinkoxyd	21,00	4,13		
Manganoxyd als eingemengt	0,79			
	99,24			

Speciell ergiebt sich die Formel

$$\left.\begin{matrix}\frac{1}{8}\\ \frac{2}{8}\\ \frac{5}{8}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\dot{Mn}\ddot{M}n\\ \dot{F}e\ddot{F}e\\ \dot{Z}n\ddot{F}e\end{matrix}.$$

wonach die Mischung:

Eisenoxyd	58,99
Manganoxyd . . .	8,32
Eisenoxydul	7,58
Manganoxydul . . .	3,74
Zinkoxyd	21,37
	100,00

Der Franklinit gehört daher unzweifelhaft mit dem Magnetit, Gahnit etc. in die Spinellgruppe und bietet in seiner Mischung als eigenthümliches Gränzglied das $\dot{Z}n\ddot{F}e$, ein Analogon des $\dot{Z}n\ddot{A}l$ im Gahnit. Ein kleiner Ueberschuss an Eisenoxyd dürfte, wie bei manchem Magnetit, durch Oxydation zu erklären sein, wie denn der Martit dergleichen vollständig erlitten hat. — Der von mir analysirte Franklinit war von Sterling in Neu-Jersey.

---

2) Ueber einen Thomsonit (Faroëlith) aus Island.

Das Mineral, von welchem ich hier spreche, ist von Herrn Descloizeaux, welcher es auf mein Ersuchen mit dem Polarisationsmikroskop analysirte, für *Faroëlith* erklärt worden, oder für *Thomsonit*, zu welcher Species von ihm der Faroëlith gezählt wird. Er fand die Ebene der optischen Axen parallel mit der Basis der rectangulären Krystallblättchen und die Mittellinie positiv und rechtwinklig zur Spaltungsfläche, ein Verhältniss, welches er für den Thomsonit als charakteristisch bezeichnet.

Das Mineral bildet schuppige und kleinstrahlige Massen, welche in Blättchen enden, an denen man bei starker Vergrösserung theils rhomboidale, theils rectanguläre Form erkennt. Der Glanz dieser Blättchen ist perlmutterartig, sie sind durchscheinend, nur stellenweise durchsichtig. Die Farbe ist auf frischem Bruche schneeweiss. Das Ganze bildet unregelmässige Krusten auf einer graulichen weichen Gesteinmasse. Die Härte, an compacten Stücken be-

stimmt, ist 4 oder nur wenig höher, das spec. Gew. = 2,17. Descloizeaux giebt an, dass der Thomsonit durch Erwärmen elektrisch werde. Ich konnte an der untersuchten Probe keine Elektricität bemerken.

Vor dem Löthrohr schmilzt das Mineral = 2 mit einigem Aufblähen und giebt ein weisses Email. Grobes Pulver in einer Probierröhre mit concentrirter Salzsäure übergossen, bildet nach mehreren Stunden eine Gallerte.

Nach dem Glühen ist das Mineral in Salzsäure ebenfalls leicht löslich und gelatinirt beim Eindampfen der Lösung.

Nach dem Mittel zweier von mir angestellter, nahe übereinstimmender Analysen ist die Mischung:

		Sauerstoff	
Kieselerde . . .	41,00	21,86	21
Thonerde . . .	31,66	14,82	15
Kalkerde . . .	10,73	3,06	3
Natron	4,50	1,15	1
Wasser	12,11	10,76	10
	100,00		

Diese Analyse stimmt fast ganz mit einer von Heddle ausgeführten überein*). Sie giebt die Formel:

$$\dot{N}a\ddot{S}i + \dot{C}a_3\ddot{S}i + 5\ddot{A}l\ddot{S}i + 10\dot{H}$$

oder wenn man Kalk und Natron zusammenfasst:

$$\begin{matrix}\frac{3}{4}\\\frac{1}{4}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\dot{C}a\\\dot{N}a\end{matrix}\right\}_4 \ddot{S}i_2 + 5\ddot{A}l\ddot{S}i + 10\dot{H}.$$

Daraus berechnet sich:

Kieselerde	40,55
Thonerde	33,08
Kalkerde	10,81
Natron	3,98
Wasser	11,58
	100,00

So einfach die Analysen solcher Silicate auch sind, so zeigen sie, von verschiedenen Analytikern angestellt, doch eine grössere Differenz, als man erwarten sollte, namentlich geben die des früher sog. Thomsonit und Comptonit weniger Kieselerde an, als die des sog. Faroëlith. Es bleibt daher

*) Rammelsberg, Handbuch der Mineralchemie, p. 791 (c).

noch fraglich, ob diese freilich sehr ähnlichen Mineralien auch streng genommen in eine und dieselbe Species vereinigt werden können.

XXXI.

Ueber die Einwirkung von Manganhyperoxyd auf Kupferlösungen.

Von

Dr. Werner Schmid.

Nach Thénard setzt sich Wasserstoffhyperoxyd mit Kupferoxyd um nach der Gleichung:

$$CuO + HO_2 = CuO_2 + HO.$$

Da nun nach Schönbein die Oxyde vieler Metalle ebenfalls activen, die einen +, die andern — O enthalten, und da nach Böttger die Hypochlorite auf Cu-Lösungen denselben Effect (wie HO_2) ausüben, so lag die Vermuthung nahe, es möchten Metalloxyde auf CuO den nämlichen oxydirenden Einfluss haben, und das Θ des HOΘ nicht als solches, sondern in O umgewandelt wirken, also alle Antozonide durch CuO bestimmt O ausgeben, wogegen die Ozonide diess direct vermöchten.

Mit Blei- und Mangansuperoxyd gelingen in der That die Versuche, wie sie mit Wasserstoffsuperoxyd gelingen sollen.

Das zu meinen Versuchen angewendete Mangansuperoxyd war vollkommen rein, aus reinem MnCl oder $MnOSO_3$ mit NaOClO gefällt und sorgfältigst gewaschen, so dass weder eine Chlorreaction, noch ein Natrongehalt (durch Flammenfärbung) nachweisbar war.

Das Manganhyperoxyd wirkt sowohl als Hydrat, als auch wasserfrei; allenfalls vorhandenes Eisen begleitet es durch den Process.

Beim Schütteln einer stark verdünnten Kupfersulfatlösung mit überschüssigem Hyperoxyd bringt man es leicht dahin, alles Kupfer aus Lösung zu bringen, die Digestion muss der Eigenschaften der entstehenden Kupferverbindung halber in der Kälte geschehen.

Der gedachte Vorgang ist als wirklich erwiesen, wenn im Rückstand auf dem Filter Kupfer und zwar als Hyperoxyd und im Filtrat Mangan und zwar als Sulfat nachgewiesen wird. Jeder einzelne Punkt ist ohne Schwierigkeiten zu constatiren. Dass Kupferhyperoxyd entstanden, ergiebt sich aus dem Brausen des mit Wasser übergossenen gewaschenen Rückstandes bei Zusatz weniger Tropfen verdünnter Schwefelsäure. Die wiederholte quantitative Bestimmung ergab, dass ein Aequivalent CuO und ein Aeq. MnO_2 in Wechselwirkung treten.

An diese Versuche schliesst sich, abgesehen davon, dass sie vielleicht für die Analyse Bedeutung haben möchten, die Frage, ob Kupfersuperoxyd ein Ozonid oder ein Antozonid, worüber mir keine Angaben bekannt sind.

Die Wahrscheinlichkeit und das Verhalten zur Cl_2O, des MnO_2 spricht für das erstere; der Versuch Thénard's mit sehr verdünntem HO_2 gelingt nicht, eine Spur von $FeSO_4$ ruft ihn hervor; ich halte daher dafür, das dieses letztere zu der Entdeckung Veranlassung gegeben hat; concentrirtes HO_2 habe ich nicht untersucht.

Zum Schlusse will ich bemerken, dass die im Vorigen enthaltene Methode — obwohl die Einwirkung eine sehr langsame ist — mir nach etwa dreiwöchentlicher Dauer ein fast manganfreies Kupferhyperoyyd gegeben hat.

Wiesbaden, 23. Juni 1866.

XXXII.

Ueber Löslichkeitsverhältnisse isomorpher Salze und ihrer Gemische.

Von

Bergrath **Karl Ritter von Hauer.**

(Vorgelegt in d. Sitzung d. k. k. Akad. d. Wissensch. vom 8. Febr. 1866.)

Zu den weniger erforschten Gebieten der Chemie gehört unstreitig Alles, was sich auf Löslichkeitsverhältnisse bezieht, da nicht einmal Klarheit darüber herrscht, ob Lösungen als chemische Verbindungen zu betrachten seien oder nicht.

Für eine sehr beträchtliche Anzahl von Verbindungen

ist wohl ermittelt worden, in welchem quantitativen Verhältnisse sie sich bei verschiedenen Temperaturen in Wasser auflösen, allein die gewonnenen numerischen Resultate darüber erscheinen als vollkommen isolirte Thatsachen, die wieder bei jeder Aenderung der Temperatur eine Modification erleiden, ohne eine nähere Relation unter einander zu bekunden, denn ein regelmässiges Steigen der Löslichkeit mit der Erhöhung der Temperatur ist eine Eigenschaft, die nur wenigen Substanzen zukommt.

Weit complicirter und häufig noch weniger deutungsfähig erscheinen die Löslichkeitsverhältnisse der meisten Substanzen, wenn deren mehrere gleichzeitig in demselben Flüssigkeitsquantum aufgelöst werden. Nur für wenige concrete Fälle sind die Modificationen in den Löslichkeitsverhältnissen ermittelt worden, welche unter diesen Umständen stattfinden. Dass dieses Gebiet der Forschung ziemlich brach liegen blieb, mag wohl auch darin seinen Grund finden, dass eben der zu wenig bestimmt ausgedrückte chemische Charakter der Lösungen Untersuchungen in dieser Richtung nicht genug lohnend erscheinen liess. Dennoch ist aber der Grad der Löslichkeit einer Substanz eine fundamentale Eigenschaft, wie irgend eine andere ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften, und kann für eine umfassendere Charakteristik der Individuen nicht vernachlässigt werden. Auch dürften die Modificationen in der Auflöslichkeit einzelner Verbindungen, welche bei ihren Gemischen sich zeigen, in einer ganz bestimmten Relation zur Auflöslichkeit, die sie im isolirten Zustande besitzen, stehen.

Es lässt sich übrigens nicht verkennen, dass in der angedeuteten Richtung vorläufig allerdings nur auf dem Wege des Experimentes einzelne Daten gesammelt werden können, da wohl erst aus einem grossen Materiale jene näheren gesetzlichen Beziehungen hervorleuchten dürften, welche zwischen dem Grade der Auflöslichkeit einzelner Verbindungen und jener ihrer Gemische bestehen. Die im Nachstehenden angeführten Resultate von Experimentalversuchen beziehen sich auf die Löslichkeitsverhältnisse der Glieder isomorpher Salz*reihen* und ihrer Gemische bei gleicher Temperatur.

Bei näherer Betrachtung der Vorgänge, welche stattfinden, wenn irgend eine gesättigte wässerige Salzlösung mit einem zweiten Salze in Berührung gebracht wird, mit dem eine Wechselzersetzung nicht stattfinden kann, ergiebt sich unmittelbar, dass ein wesentlicher Unterschied obwaltet, je nachdem das bereits in der Lösung befindliche Salz mit jenem, welches der Flüssigkeit neu hinzugefügt wird, isomorph ist oder nicht.

Es dürfte nämlich kaum ein Fall bekannt sein, in welchem eine in Wasser lösliche Verbindung in die gesättigte Lösung einer zweiten mit ihr nicht isomorphen Verbindung gebracht, völlig unangegriffen bliebe, wenn auch erstere schwerer löslich ist, als die letztere*). Kurz von zwei nicht isomorphen Salzen vermag keines das zur Lösung des einen erforderliche Wasserquantum derart zu binden oder zu erfüllen, dass hiedurch die Löslichkeits-Capacität dieser Flüssigkeitsmenge für das andere völlig aufgehoben erschiene.

Ein hiervon abweichendes, sehr charakteristisches Verhalten findet dagegen statt, wenn in eine gesättigte Salzlösung ein mit dem aufgelösten isomorphes Salz gebracht wird. Die Thatsache, dass ein Krystall in die gesättigte Lösung einer isomorphen Substanz gebracht unmittelbar fortwachsen kann, ohne früher von der Flüssigkeit angeätzt zu werden, zeigt zur Evidenz, dass die Gegenwart des einen Salzes in der Flüssigkeit dieser das Vermögen, von dem anderen noch etwas aufzulösen, in manchen Fällen gänzlich benehmen kann. Fast noch auffälliger zeigt sich diese absolute Neutralisation der Auflöslichkeit dadurch, dass von zwei isomorphen Salzen so-

*) Der Begriff von „schwerer" und „leichter" löslich, wie er im Vorliegenden aufgefasst wurde, erheischt eine Präcisirung. Als schwerer löslich von je zwei Salzen wird dasjenige betrachtet, von welchem sich in der gleichen Gewichtsmenge der Lösung und bei gleicher Temperatur dem absoluten Gewichte nach weniger an wasserfreier Substanz befindet. 100 Theile einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Bleioxyd enthalten bei 19° C. 35,80 Theile $PbO.NO_5$, und 100 Theile einer gesättigten Lösung von schwefelsaurer Magnesia enthalten bei der gleichen Temperatur 53,34 Theile $MgO.SO_3 + 7$ Aeq., aber nur 26,02 Theile $MgO.SO_3$, daher das letztere Salz im gedachten Sinne als schwerer löslich wie *ersteres erscheint.*

gar ein Krystall des leichter löslichen von beiden in der Auflösung des schwerer löslichen unmittelbar fortwachsen kann wenn zuvor die Flüssigkeit mit einem dritten isomorphen Salze, welches eine grössere Löslichkeit wie beide besitzt, gesättigt wird *).

Ob das zweite in eine Lösung gebrachte Salz intact bleibt oder nicht, hierfür entscheidet somit bei isomorphen Verbindungen einfach ihre relative Löslichkeit. Das leichter lösliche stumpft die Flüssigkeit für das schwerer lösliche vollkommen ab. Umgekehrt nimmt dagegen die gesättigte Lösung des schwerer löslichen von dem anderen noch eine gewisse Quantität auf. Es geht daraus hervor, dass isomorphe Verbindungen sich in den Lösungen in irgend einem Verhältnisse gewissermassen ersetzen.

Die Versuche, um dieses Verhältniss zu ermitteln, geschahen in folgender Weise:

Von je einer Gruppe isomorpher Salze wurde das relative Löslichkeitsverhältniss der einzelnen Glieder ermittelt, und jenes ihrer Gemische bei gleicher Temperatur. Die gemischten Lösungen wurden in der Weise dargestellt, dass die Salze im Ueberschusse bei Bildung der Lösung vorhanden waren, indem ihr Gemenge nur mit so viel heissem Wasser übergossen wurde, dass seine Menge nicht hingereicht haben würde, weder die Quantität des einen noch des anderen bei gewöhnlicher Temperatur vollständig aufzulösen. Nach dem Erkalten wurde der Gehalt an fixem Rückstande ermittelt und zwar wo möglich durch directe Wägung **). Was den absoluten Grad der Temperatur der zu untersuchenden einfachen und gemischten Lösungen anbelangt, so war dieser für den beabsichtigten Zweck gleichgiltig. Von Wichtigkeit war es hin-

*) Krystallogenetische Beobachtungen von C. H., in den Sitzungsberichten der kais. Akademie der Wissenschaften.

**) Da es sich hier nicht darum handelte, die Bestimmungen bei einem besonderen Grade der Temperatur vorzunehmen, so war nur darauf Bedacht zu nehmen, dass die Lösungen nicht übersättigt waren. Es muss hiebei hervorgehoben werden, dass die Eigenthümlichkeit übersättigte Lösungen zu bilden nicht ausnahmsweise einigen Verbindungen *zukommt*, sondern umgekehrt nur wenigen fehlt.

gegen für einen genauen Vergleich der Lösungen, dass sie auf einem gleichen Grad der Temperatur sich befanden. Ich zog es daher vor, die Bestimmungen bei keiner durch besondere künstliche Mittel erhaltenen Temperatur vorzunehmen.

Eine sehr eigenthümliche Reaction üben isomorphe Salze auf einander aus, wenn ihre Löslichkeit beträchtlich verschieden ist. Wird nämlich die gesättigte Lösung der schwerer löslichen von zwei solchen Verbindungen mit Krystallen der anderen versetzt, so findet auch bei gewöhnlicher Temperatur unmittelbar eine partielle Verdrängung der ersteren aus der Flüssigkeit statt. Das leichter lösliche Salz entzieht dem schwerer löslichen Wasser, wodurch eine Fällung desselben bewirkt wird. Diese Fällung ist nie eine vollständige, aber in dem Grade, als die Löslichkeit beider Salze differirt, eine sehr weit gehende, so dass oft von dem schwerer löslichen Salze sich wirklich nur eine sehr kleine Quantität in der Lösung erhalten kann.

Es ergiebt sich hieraus, dass für das Zusammenkrystallisiren mehrerer isomorpher Salze sehr enge Grenzen gesteckt sind bezüglich ihrer relativen Quantitäten. Eine *nicht gesättigte* Lösung von zwei isomorphen Salzen, deren Löslichkeit bedeutend differirt, setzt, durch Verdunstung eingeengt, vorwiegend das schwerer lösliche Salz ab und gelangt so successive auf den Punkt, wo sie das Maximum an aufgelöster Substanz enthält (d. i. der Zustand, in welchem das schwer lösliche Salz nur in untergeordneter Menge vorhanden ist). Es geht in diesem Falle die Verdrängung des schwerer löslichen Salzes in dem Masse vor sich, als sich das Lösungsmedium mindert. Grössere Krystalle, welche sich aus solchen Lösungen isomorpher Substanzen absetzen, sind daher auch sehr ungleichartig zusammengesetzt. Der Kern enthält relativ viel mehr von dem schwerer löslichen Salze, als die später darüber anschiessenden Schichten. Das Vicariren zweier isomorpher Verbindungen in einem Krystalle ist demnach kein so mannigfaltiges, wie es der Begriff der Isomorphie voraussetzt, sondern sehr oft wesentlich beschränkt durch die relative Löslichkeit der sich ersetzenden Substanzen und somit durch die mögliche Constitution ihrer Lösung.

Auch wenn eine gesättigte Lösung des schwerer löslichen Salzes mit dem leichter löslichen versetzt wird, geht der Austausch oder die Verdrängung des ersteren, unter quantitativ höherer Aufnahme der letzteren, nur allmählich vor sich. Wenn solche Lösungen unter öfterem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen werden, so steigt ihr Gehalt fortwährend. Endlich gelangt so die Flüssigkeit in ein Stadium, wo das Mengenverhältniss der Salze in ihr stationär bleibt; dieser Moment, in welchem die Lösung auch das Maximum von fixer Masse enthält, wird indessen bei vielen Substanzen auf die angedeutete Weise gar nicht erreicht, wohl aber, wenn die Flüssigkeit unter Zusatz des leichter löslichen Salzes erhitzt und dann erkalten gelassen wird. Beim Erkalten scheidet sich dann unmittelbar von dem schwerer löslichen Salze so viel aus, als dem Verhältnisse beider für das Maximum ihrer summarischen Löslichkeit entspricht, während die diesem selben Verhältnisse entsprechende Menge von dem leichter löslichen Salze in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt.

Aus allem dem müsste hervorgehen, dass durch ein Wiederholen der eben angedeuteten Operationen eine vollständige Trennung von zwei isomorphen Salzen, die sich gemischt in einer Lösung befinden, erzielt werden könne, respective eine gänzliche Fällung des einen durch das andere. Diess ist nun auch wirklich der Fall. Wenn z. B. eine Lösung von salpetersaurem Bleioxyd und salpetersaurem Strontian wiederholt unter Zusatz des letzteren Salzes erhitzt und erkalten gelassen wird, so finden sich in der Flüssigkeit nur noch Spuren vom Bleisalze, dessen Löslichkeit weit geringer ist, wie die der Strontianverbindung.

Die erwähnte Erscheinung der Fällung zeigt sich in ausgezeichneter Weise bei folgenden Salzgruppen, in denen jedes anfängliche Glied von den nachgesetzten aus der gesättigten Lösung zum grossen Theile verdrängt wird:

Thonerdealaun — Chromalaun — Eisenalaun; salpetersaurer Baryt — Bleioxyd — Strontian; Chlorkalium — Bromkalium — Jodkalium; Chlornatrium — Bromnatrium — Jodnatrium; schwefelsaures Kali — chromsaures Kali; schwefelsaures Kali — schwefelsaures Ammoniak.

Bei den im Folgenden angeführten Resultaten über die lative Löslichkeit isomorpher Salze und ihrer Gemenge sind 100 Gewichtstheile der Flüssigkeit als Einheit, bezüglich res Gehaltes an wasserfreier Substanz und bei derselben ler sehr nahe stehender Temperatur in Vergleich gebracht. lle numerischen Angaben über die Löslichkeit drücken daher n Gewichtsprocentgehalt der Lösungen an fixer Masse bei ner bestimmten Temperatur aus.

1) **Die salpetersauren Salze von Baryt, Bleioxyd und Strontian.**

100 Theile der Lösungen enthielten bei 19—20° C.:

$BaO.NO_5$ *)	8,50	
	8,95	
$PbO.NO_5$ **)	36,18	
	35,73	im Mittel 35,80.
	35,50	
$SrO.NO_5$ ***)	45,99	im Mittel 45,94.
	45,90	

Die nach der angeführten Weise dargestellten gemischten Lösungen enthielten bei der gleichen Temperatur:

$(BaO,PbO).NO_5$	33,93	
	33,97	
	34,24	
	34,70	im Mittel 33,95.
	33,62	
	33,88	
	33,34	
$(PbO,SrO).NO_5$	45,88	
	45,51	im Mittel 45,98.
	46,29	
	46,25	

*) Nach **Karsten** löst sich ein Theil $BaO.NO_5$ bei 20° C. in 11,66 Wasser, danach enthalten 100 Theile Lösung 7,89 Theile Salz.

) Nach **Kopp löst sich ein Theil $PbO.NO_5$ in 1,707 Wasser bei 0° C. 100 Theile der Lösung enthalten danach 36,9 Theile Salz.

Nach **Kremers** löst sich ein Theil bei 25° C. in 1,65 Wasser, wonach 100 Theile der Lösung 37,73 Theile $PbO.NO_5$ enthalten.

***) 1 Theil $SrO.NO_5$ löst sich nach **Kremers** bei 25° in 1,10 Wasser, wonach *100 Theile Lösung* 47,61 Theile Salz enthalten.

$(BaO,SrO).NO_5$ 46,63
45,18 } im Mittel 45,96.
46,09

$(BaO,PbO,SrO).NO_5$ 45,90.

Es ergiebt sich aus diesen Resultaten, dass die Ges menge wasserfreier Salze, welche in 100 Theilen der ge ten Lösungen gefunden wurde, dem Gewichte nach oder nahezu gleich ist der Menge, die sich je von dem l löslichen Salze in 100 Theilen einer bei der gleichen ratur gesättigten Lösung befinden. Es findet somit ein tretung der Salze in den Lösungen ihrem absoluten Ge nach statt. Was die relativen Mengen der die Lösunge ponirenden Salze anbelangt, so variiren sie wohl, all Variationen bewegen sich, wie schon angeführt wur innerhalb enger Grenzen.

In den Lösungen von $(BaO,PbO).NO_5$ wurden nic 2,5 p.C. Barytsalz gefunden, wenn der gesammte fixe stand derselben sich dem Quantum näherte, welches sättigte Lösung von $PbO.NO_5$ allein bei gleicher Tem enthält.

War mehr Barytsalz in der Lösung zugegen, so ihr Gesammtgehalt nicht mehr wie 28—30 p.C. Maximum der Löslichkeit der gemischten Salze ist a der in Rede stehenden Gruppe eine weitgehende Verdr von dem schwer löslichen salpetersauren Baryt un nothwendig. Das gleiche ist der Fall bei den gem Lösungen von Blei- und Strontiansalz bezüglich des e Näherte sich der Gehalt ihrer gemischten Lösungen d 45,94 (das Quantum, welches 100 Theile Lösung von Sr enthalten), so betrug die Menge von $PbO.NO_5$ nic 6—9 p.C. War mehr von dem letzteren Salze zuge betrug der fixe Rückstand im Ganzen viel weni 45,94 p.C. In den Lösungen von $(BaO,SrO).NO_5$ ist ihr Gehalt sich dem Maximum von 45,94 p.C. nähe Menge des Barytsalzes noch geringer wie in der Lösu $(BaO,PbO).NO_5$.

2) Chlorkalium, Bromkalium, Jodkalium.

100 Theile der Lösungen enthielten bei 15—16° C.:

KaCl*)	25,37	
	25,26	
KaBr**)	38,90	
	39,23	im Mittel 39,06.
	39,62	
	38,51	
KaJ***)	57,80	im Mittel 58,07.
	58,35	

Die gemischten Lösungen enthielten bei derselben Temperatur in 100 Theilen:

KaCl,KaBr	37,34	
	37,67	
	37,64	im Mittel 37,55.
	37,56	
	37,57	
KaCl,KaJ	58,42	im Mittel 57,80.
	57,19	
KaBr,KaJ	57,69	im Mittel 57,96.
	58,24	
KaCl,KaBr,KaJ	57,86	im Mittel 57,88.
	57,90	

Es findet somit auch in dieser Gruppe, wenn je 100 Gewichtstheile der Lösungen als Einheit in Vergleich gebracht werden, eine Vertretung der Salze nach dem absoluten Gewichte statt.

3) Chlornatrium, Bromnatrium, Jodnatrium.

100 Theile der Lösungen enthielten bei 18—19° C.:

NaCl †)	26,47

*) Ein Theil KaCl löst sich nach Kopp bei 15,6° C. in 2,85 Wasser; 100 Theile Lösung enthalten somit 25,81 KaCl.

**) Ein Theil löst sich nach Kremers bei 20° C. in 1,55 Wasser, wonach 100 Theile Lösung 39,21 Salz enthalten.

***) Ein Theil KaJ löst sich nach Kremers bei 20° C. in 0,70 Wasser, daher 100 Theile Lösung 58,92 Salz enthalten.

Nach Gay-Lussac's Bestimmung beträgt die Löslichkeit bei 16° C. 58,51 p.C.

†) Die bekannte Löslichkeit des Chlornatriums.

NaBr*)	45,70 46,14 46,31	im Mittel 46,05.
NaJ**)	63,00 62,97	im Mittel 62,98.

Die gemischten Lösungen enthielten bei derselben T peratur in 100 Theilen:

NaCl,NaBr	45,72 44,47	im Mittel 45,59.
NaCl,NaJ	62,33	
NaBr,NaJ	62,93 63,37	im Mittel 63,15.
NaCl,NaBr,NaJ	63,51 62,90	im Mittel 63,20.

Das Verhalten der Salze dieser Gruppe ist somit ana jenem der bereits angeführten Reihen.

Alles was bezüglich der salpetersauren Verbindungen Baryt, Bleioxyd und Strontian angeführt wurde, hat se Geltung für die Haloidsalze von Kalium und Natrium. Chlorverbindungen werden von den Bromverbindungen diese wieder so wie erstere von den Jodverbindungen grösst theils verdrängt (gefällt).

In den beiden Reihen der Haloidsalze von Kalium Natrium findet bezüglich der Löslichkeit der einzelnen Sa eine Progression im Verhältnisse ihrer Aequivalentgewic statt. Die in je 100 Gewichtstheilen der Lösungen befi lichen Mengen der wasserfreien Salze entsprechen näml nahezu gleichen Aequivalentgewichten, wie die folgende Z sammenstellung zeigt:

Die Lösung von	enthielt in 100 Theilen	Aequivalente	
NaCl	26,47	0,45	
NaBr	46,05	0,44	bei 18—19° C.
NaJ	62,98	0,41	
KaCl	25,31	0,33	
KaBr	39,06	0,32	bei 15—16° C.
KaJ	58,07	0,34	

*) Ein Theil NaBr löst sich nach Kremers bei 20° C. in 1 Wasser, daher 100 Lösung 46,94 Salz enthalten.

**) Ein Theil NaJ löst sich nach Gay-Lussac in 0,6 kaltem Wass daher 100 Lösung 62,5 Salz enthalten. Nach Kremers entspricht bei 20° gesättigten Lösung ein Gehalt von 64,10 p.C.

4) **Schwefelsaure Magnesia-Nickeloxyd-Zinkoxyd.**

100 Theile der Lösungen enthielten bei 18—20° C.:

$MgO.SO_3$ *)	26,38	
	25,67	
$NiO.SO_3$	30,60	im Mittel 30,77.
	30,94	
$ZnO.SO_3$ **)	35,62	
	34,81	im Mittel 35,36.
	35,74	

Die gemischten Lösungen enthielten bei der gleichen Temperatur:

$(MgO,NiO).SO_3$	31,59	
	30,91	
	31,09	im Mittel 30,93.
	29,44	
	29,76	
$(MgO,ZnO).SO_3$	35,02	im Mittel 35,45.
	35,68	
$(NiO,ZnO).SO_3$	34,91	im Mittel 35,45.
	36,00	
$(MgO,NiO,ZnO).SO_3$	34,85	
	35,39	im Mittel 35,62.
	36,01	
	36,26	

Diese Salze ersetzen sich somit ebenfalls in den Lösungen ihrem absoluten Gewichte nach. Ihre Löslichkeit ist nicht sehr verschieden und daher ist auch ein weit grösserer Spielraum für das weit grössere Mengenverhältniss derselben in den gemischten Lösungen gegeben. Ein Deplaciren des einen durch das andere aus der Lösung wurde nicht beobachtet.

Sehr wesentlich verschieden von dem Verhalten dieser Reihe ist das der folgenden Gruppe, da ihre gemischten Lösungen stets weniger an fixer Masse enthalten, als der Löslichkeit des relativ leichtest löslichen Salzes im Gemenge für sich entspricht.

*) Nach Gay-Lussac's Bestimmung enthalten 100 Theile einer bei 15° C. gesättigten Lösung 25,57 p.C. wasserfreies Salz.

**) Nach Poggiale lösen 100 Theile Wasser bei 20° C. 53,10 Salz; 100 Theile Lösung enthalten danach 34,68 wasserfreies Salz.

5) Schwefelsaures Kali-Ammoniak.

100 Theile der Lösungen enthielten bei 16—17° C.:

$KaO.SO_3$ *)	10,54	
$H_4NO.SO_3$ **)	42,66	im Mittel 42,70.
	42,75	

Die gemischten Lösungen enthielten bei der gleichen Temperatur:

$(AmO,KaO).SO_3$	36,59	
	38,41	im Mittel 37,77.
	38,32	

Der Gehalt der gemischten Lösung beträgt somit weniger, wie der einer bei gleicher Temperatur gesättigten Lösung von schwefelsaurem Ammoniak (das leichter lösliche Salz), aber er steht in einem rationellen Verhältniss mit den Gewichtsmengen, welche sich in je 100 Theilen der Lösungen der beiden einzelnen Salze fanden. Die Rechnung ergiebt nämlich, dass der procentische Gehalt der gemischten Lösung gleich ist dem procentischen Gehalte einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali mehr dem ganzen Quantum von schwefelsaurem Ammoniak, welches sich von diesem in 100 Theilen Lösung allein befindet. Die folgende Berechnung macht diess ersichtlich:

Die gemischte Lösung			In 100 Theilen: Ber.	Gef.
Lösungswasser	89,46		62,17	62,23
$KaO.SO_3$	10,54	53,24	37,29	37,77
$H_4NO.SO_3$	42,70			
	142,70			

Wenn die Bildung der gemischten Lösung wirklich in der Weise stattfindet, wie es aus diesen Zahlen hervorzugehen scheint, so müsste das relative Verhältniss der beiden einzelnen Salze in 100 Th. der gemischten Lösung folgendes sein:

*) Nach Gay-Lussac's Bestimmungen enthalten 100 Theile der Lösung bei 17,5° C. 10,23 p.C. $KaO.SO_3$, nach Karsten bei 15,7° C. 9,69 Theile.

**) In den chemischen Lehrbüchern findet sich die Angabe, dass ein Theil schwefelsaures Ammoniak sich in zwei Theilen kaltem Wasser löst, wonach 100 Theile Lösung 33,33 p.C. $AmO.SO_3$ enthalten würden. Diese Angabe ist unrichtig. Nach der neuesten Bestimmung von *Alluard* enthalten 100 Theile der Lösung bei 20° C. 43,27 Theile.

$KaO.SO_3$	7,38	37,29	100
$AmO.SO_3$	29,92		
Lösungswasser	62,71		

Durch directe Versuche wurden gefunden in den früher angegebeneh Mengen, welche die gemischten Lösungen enthielten.

1.	$KaO.SO_3$	5,61	36,59	
	$AmO.SO_3$	30,98	63,41	Lösungswasser.
2.	$KaO.SO_3$	5,45	38,41	
	$AmO.SO_3$	32,96	61,59	Lösungswasser.
3.	$KaO.SO_3$	7,52	38,32	
	$AmO.SO_3$	30,80	61,68	Lösungswasser.

Das Verhältniss der beiden Salze näherte sich also dem der Berechnung entsprechenden, und stimmte nur in dem Versuche 3 mit demselben vollkommen überein.

Der hier entwickelten Beziehung der Löslichkeit der einzelnen Salze zu jener ihres Gemisches wäre keine besondere Bedeutung zuzuschreiben, wenn sie als eine vereinzelte Thatsache, nur gültig für diese beiden Salze, bestünde. Allein diess ist thatsächlich nicht der Fall. Es giebt noch mehrere Salzreihen, deren Löslichkeitsverhältnisse ganz die gleichen Beziehungen nachweisen lassen, wie die folgenden Versuchsresultate zeigen:

6) Salpetersaures Kali, salpetersaures Natron.

100 Theile der Lösungen enthielten:

		bei
$NaO.NO_5$ *)	43,88	14° C.
	44,53	15° C.
$KaO.NO_5$ **)	16,34	14° C.
	18,81	15° C.

Die gemischten Lösungen enthielten:

*) Nach Kopp löst sich ein Theil bei 18,5° C. in 1,14 Wasser, wonach 100 Theile Lösung 46,72 Salz enthalten.

**) Ein Theil $KaO.NO_5$ löst sich nach Gay-Lussac bei 18° C. in 3,45 Theilen Wasser, wonach 100 Lösung 22,47 Salz enthalten. Karsten gab bei dieser Temperatur das gleiche Löslichkeitsverhältniss an. Longchamp fand bei 18° C. 21,64, Riffault bei 16° C. 20,00 Salz in der Lösung.

		bei
$(KaO,NaO).NO_5$	52,17	14° C.
	53,15	15° C.

Die Berechnung ergiebt hier ein Resultat, welches da hindeutet, dass zur gesättigten Lösung von salpetersau Natron jene Menge von salpetersaurem Kali hinzugetreten welche sich von letzterem bei gleicher Temperatur in 100 T der wässerigen Lösung befindet.

	Die gemischten Lösungen		In 100 Theilen Ber.	Gef.
bei 15° C.	Lösungswasser	55,47	46,69	46,85
	$NaO.NO_5$	44,53	53,31	53,15
	$KaO.NO_5$	18,81		
bei 14° C.	Lösungswasser	56,12	48,24	47,83
	$NaO.NO_5$	43,88	51,76	52,17
	$KaO.NO_5$	16,34		

Während also die Löslichkeitsverhältnisse dieses S gemisches ganz analog sind jenem eines Gemenges von sch felsaurem Kali und Ammoniak, waltet nur der eine Un schied ob, dass dort das leichter lösliche Salz (Am O.S zur Auflösung des schwerer löslichen hinzutrat, während das Umgekehrte der Fall ist.

Aus den im Vorliegenden angeführten Thatsachen la sich vorläufig zwei bestimmte Fälle des Verhaltens isomor Salze in ihren gemischten Auflösungen ableiten:

1) Die Gewichtsmenge der in 100 Theilen der gemisc Lösung enthaltenen Salze ist gleich der Gewichtsme welche 100 Theile Lösung von dem leichtest löslichen S derselben Temperatur enthalten. Hier findet eine wirkl Vertretung und zwar nach dem absoluten Gewichte statt. I Ersatze des einen durch das andere für die Sättigung Erfüllung des Löslichkeitsmediums (Wassers) ist aber d ihre relative Löslichkeit eine gewisse Grenze gesetzt.

2) Die Gewichtsmenge der in 100 Theilen der gemi ten Lösung enthaltenen Salze ist gleich dem procentischen halte einer Lösung, welche von den sie componirenden Sa das ihrer Löslichkeit bei gleicher Temperatur für sich sprechende Quantum Salz aber nur das der Löslichkeit einen entsprechende Wasserquantum enthält. Die Menge

Lösungswassers entspricht in einigen Fällen jener, welche zur Auflösung des leichter löslichen Salzes, in anderen der, welche zur Auflösung des schwerer löslichen Salzes erforderlich ist. Hier findet also eine Vertretung des einen Salzes durch das andere für die Sättigung des Lösungsmediums nicht statt, sondern eine Addirung des einen zur Lösung des andern.

In wieferne andere Gruppen isomorpher Salze ein ähnliches oder abweichendes Verhalten zeigen, soll einer späteren Mittheilung vorbehalten bleiben.

XXXIII.

Ueber den Dimorphismus der antimonigen und arsenigen Säure.

Von

H. Debray.

(Compt. rend. t. 58, p. 1209.)

Es ist bekannt, dass die arsenige und die antimonige Säure isodimorph sind; sie können je nach Umständen in regulären Oktaëdern oder in geraden rhombischen Prismen krystallisiren. So bildet die antimonige Säure z. B. prismatische Krystalle, wenn sie durch Verbrennen von Antimon entsteht oder wenn man eine Lösung von Antimonchlorür (Sb_2Cl_3) tropfenweis in eine kochende Lösung von kohlensaurem Natron giesst. Sie tritt dagegen in Oktaëdern auf, wenn man eine mit dem Hydrat der antimonigen Säure in der Siedhitze gesättigte Kalilösung erkalten lässt, oder wenn man zu einer kochenden Lösung von Antimonchlorür in Salzsäure so lange warmes Wasser zusetzt, bis der Niederschlag eben anfängt, sich wieder zu lösen. Letztere Methode, von Mitscherlich angegeben, liefert grössere Krystalle, als alle anderen. Endlich entstehen nach Pasteur auch oktaëdrische Krystalle bei freiwilliger Zersetzung des feuchten Antimonoxychlorürs (Algarothpulver) in Salzsäure und Antimonoxyd.

Als ich das Algarothpulver durch Wasser bei ungefähr 50° zersetzte, erhielt ich prismatische Krystalle fast von

derselben Grösse wie sie sich beim Verbrennen von Antimon bilden.

Die antimonige Säure nimmt demnach immer oktaëdrische Form an, wenn sie sich in der Kälte oder wenigstens bei einer Temperatur unter 100° aus sauren oder basischen Flüssigkeiten bildet, dagegen scheidet sie sich in Prismen ab aus sauren oder basischen Flüssigkeiten über 100°, oder durch den Einfluss der Wärme allein.

Aus den folgenden Versuchen geht hervor, wie auch bei der arsenigen Säure die Krystallform abhängig von der Temperatur ist. Lässt man die arsenige Säure aus reinem Wasser, aus salzsaurer oder aus ammoniakalischer Lösung bei wenig erhöhter Temperatur krystallisiren, so bildet sie bekanntlich immer Oktaëder; als ich aber eine grössere Menge dieser Säure mit wenig Wasser in einem verschlossenen Gefässe auf 250° erhitzte, schieden sich beim Erkalten anfangs mikroskopisch kleine prismatische und später erst grosse oktaëdrische Krystalle ab. Das Wasser löst bei dieser Temperatur wenigstens sein gleiches Gewicht arseniger Säure. Nach folgendem Verfahren erhält man die prismatischen Krystalle viel grösser und leichter. Man schmilzt arsenige Säure (glasige oder oktaëdrische) in eine lange Glasröhre ein, steckt diese Röhre in eine thönerne unten geschlossene Röhre, füllt den Zwischenraum zwischen beiden Röhren mit Sand aus und erhitzt die vertical stehenden Röhren auf einem Gasofen 6 bis 8 Stunden, während welcher Zeit sie noch mit einem thönernen Mantel umgeben sind, um die Abkühlung zu vermeiden. Der untere Theil der Thonröhre wird dadurch bald auf ungefähr 400° erhitzt, während das obere Ende der Röhre höchstens 200° gegen Ende der Operation warm wird. Nach dem Erkalten findet man die arsenige Säure am unteren Ende der Röhre im glasigen Zustand, in der Mitte in deutlichen Prismen und am oberen Ende in schönen Oktaëdern ohne Beimengung von Prismen krystallisirt. Oefters zeigen sich auch im mittleren Theil Oktaëder, sie sitzen dann aber ganz deutlich auf den Prismen. Letztere haben sich demnach früher und bei höherer Temperatur als die Oktaëder aus dem Dampfe gebildet.

Ich erinnere dabei an die Beobachtung von Wöhler, welcher die prismatische arsenige Säure zuerst unter den Sublimationsproducten beim Rösten der Kobalt- und Nickelerze fand. Sie scheidet sich dabei gewöhnlich an den kalten Wänden in oktaëdrischer Form ab, offenbar waren aber in dem beobachteten Fall durch irgend einen Umstand die Wände wärmer geworden und demnach Verhältnisse eingetreten, wie sie in der Röhre stattfanden.

Die prismatische arsenige Säure ist übrigens auch von Pasteur erhalten worden. Arsenigsaures Kali löst nämlich in der Wärme arsenige Säure auf und scheidet dieselbe beim Erkalten in mikroskopischen Prismen wieder ab. Dieser Versuch zeigt, dass die Temperatur, bei welcher prismatische Krystalle auftreten, abhängig ist von der Natur der Flüssigkeit, denn reines oder angesäuertes Wasser würde gegen 100° nur oktaëdrische Krystalle liefern, und dass die Temperatur auf die krystallinische Form einen unbestreitbaren Einfluss ausübt. Dasselbe beobachtet man ja auch am Schwefel, der in Prismen gegen 110° aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt, während dieselbe Flüssigkeit die Prismen bei gewöhnlicher Temperatur augenblicklich in rhombische Oktaëder umwandelt.

Die antimonige und arsenige Säure, sowie der Schwefel und der kohlensaure Kalk existiren demnach in zwei verschiedenen Molekularzuständen, welche verschiedenen Temperaturen entsprechen. Zwischen der antimonigen und arsenigen Säure und dem kohlensauren Kalk einerseits, sowie dem Schwefel andererseits finden aber wichtige Unterschiede insofern statt, als der bei 110° krystallisirende prismatische Schwefel nur bei dieser Temperatur existiren kann, während die Prismen der antimonigen und arsenigen Säure und die Rhomboëder des kohlensauren Kalks, wie sie sich in mehr oder weniger hoher Temperatur bilden, auch bei gewöhnlicher Wärme beständig sind. Der kohlensaure Kalk bildet bekanntlich bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt Prismen (Arragonit), die antimonige und arsenige Säure unter denselben Umständen Oktaëder.

XXXIV.

Ueber die Krystallformen des Antimonoxyds und seine Verbindungen mit Natron.

A. Terreil (Compt. rend. t. 62, p. 302) theilt über diesen Gegenstand folgendes mit.

1) Wenn man Antimon an der Luft verbrennt oder wenn man Schwefelantimon röstet, so entstehen immer die prismatischen Krystalle des Oxyds.

2) Die oktaëdrischen Krystalle entstehen nur, wenn das prismatische Oxyd in einem nicht oxydirenden Gas einer langsamen Sublimation unterworfen wird.

3) Das prismatische Oxyd zeigt stärkere chemische Affinität als das oktaëdrische, welches das beständigste Antimonoxyd ist; so färbt z. B. Schwefelammonium die prismatischen Krystalle augenblicklich rothbraun und löst sie endlich vollständig, während die oktaëdrischen Krystalle durch dieses Reagens nicht im geringsten verändert werden.

4) Das spec. Gew. des prismatischen Oxyds ist 3,72; das des oktaëdrischen 5,11. Fast genau dieselben Zahlen ergaben sich für die entsprechenden natürlichen Oxyde.

5) Die krystallisirten Verbindungen, welche sich aus alkalischen Flüssigkeiten abscheiden, welche Antimonoxyd enthalten und welche man oft im Kermes findet, sind vollkommen bestimmte wasserhaltige Verbindungen von der Formel: $NaO, Sb_2O_3, 6HO$ (neutrales Salz) und $NaO, 3(Sb_2O_3), 2HO$ (saures Salz).

Die Analyse gab für die erste Verbindung:

	Ber.	Gef.
Sb_2O_3	63,05	62,83
NaO	13,47	13,47
HO	23,48	23,70
	100,00	100,00

für die zweite Verbindung:

	Ber.	Gef.
Sb_2O_3	89,88	90,40
NaO	6,40	6,35
HO	3,72	3,25
	100,00	100,00

6) Beide Verbindungen krystallisiren in kleinen oktaëdrischen Krystallen, welche das Licht polarisiren und oft die Farbenringe mit den schwarzen hyperbolischen Curven zeigen.

7) Die neutrale Verbindung wird durch Schwefelammonium nicht verändert, während die saure Verbindung augenblicklich davon zersetzt und mit der Zeit vollständig gelöst wird. Es unterscheidet sich dadurch die saure Verbindung sehr gut von dem oktaëdrischen Oxyd, mit dem man sie verwechseln kann.

8) Die Lösung der neutralen Verbindung giebt mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag, welcher in verdünnter Salpetersäure löslich ist und durch Ammoniak anfangs dunkelbraun gefärbt, später gelöst wird. Letztere Reaction ist sehr charakteristisch für die Verbindung. Mit Eisenoxydlösungen erhält man eine gelblich weisse, mit den Bleiacetaten eine weisse, mit schwefelsaurem Kupfer eine bläulich weisse und mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen weissen Niederschlag. Alle diese Niederschläge sind löslich in Salpetersäure. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen nur die angesäuerte Lösung der Natronverbindungen.

XXXV.

Ueber die Chlorüre des Wolframs.

Von

H. Debray.

(Compt. rend. t. **60**, p. 820.)

1) Wenn man einen Strom trockenen Chlorgases über dunkelrothglühendes Wolfram leitet, so erhält man intensiv rothe Dämpfe, welche sich zu einer dunkelgrauen Flüssigkeit condensiren. Diese ist ein Gemenge von Wolframsuperchlorid WCl_3 und dem Chlorür W_2Cl_5 ($W = 92$, $Cl = 35{,}5$). Destillirt man die Masse in einem Chlorstrom, so erhält man das Superchlorid zwar reiner, es bleiben aber immer noch Spuren von W_2Cl_5 dabei, welche die Zusammensetzung des Superchlorids kaum alteriren, durch verschiedene Reactionen

aber sehr leicht erkannt werden können. Es genügt, das Superchlorid in Kali zu lösen, um eine deutliche Wasserstoffentwickelung zu erhalten (2—3 C.C. aus 4—5 Grm.). Ammoniak löst das Superchlorid ebenfalls zu einer gelben Flüssigkeit, welche sich trübt und unter Abscheidung von braunem Wolframoxyd entfärbt. Mit Ammoniak entwickeln sich nur Spuren von Gas. Bringt man das im Chlorstrom destillirte Superchlorid mit Wasser in Berührung, so verändert es sich langsam, indem es zuerst in eine weisse Masse und darauf in gelbe Wolframsäure übergeht, ohne dass man die Entstehung des blauen Oxyds wahrnehmen könnte, welches dem Chlorür W_2Cl_5 entspricht. Diess rührt davon her, dass die geringste Menge in Wasser gelösten Sauerstoffes hinreicht, das blaue Oxyd in Wolframsäure umzuwandeln. Wenn man dagegen das nicht im Chlorstrom destillirte Product mit Wasser in Berührung bringt, so geht die Zersetzung augenblicklich von statten und man beobachtet in allen Fällen das blaue Oxyd, gemischt mit mehr oder weniger Wolframsäure.

Das Wolframsuperchlorid ist daher wie das Schwefelsäuremonohydrat ein Körper, der sich bei seinem Siedepunkte merklich zersetzt und ein Product liefert, dessen Zusammensetzung, obwohl bei bestimmten Verhältnissen des Drucks constant, doch durch keine einfache Formel ausgedrückt werden kann.

2) Es existiren zwei Oxychlorüre des Wolframs, ein rothes $WOCl_2$ und ein gelblich weisses WO_2Cl. Man erhält sie gewöhnlich mit Wolframsäure gemischt, wenn man einen Chlorstrom über das wasserfreie Oxyd WO_2 leitet und trennt sie dann durch Destillation. Das rothe ist flüchtiger als das weisse. Auch durch Destillation des Superchlorids mit einer entsprechenden Menge Oxalsäure entstehen beide Oxychlorüre. Das rothe Oxychlorür lässt sich in reinem Zustande darstellen, das gelbe dagegen bleibt immer mit Wolframsäure oder dem rothen Oxychlorür gemengt, weil es sich bei der Destillation zum grösseren Theil in diese beiden Verbindungen zerlegt: $2WO_2Cl = WOCl_2 + WO_3$. Durch diese schon von H. Rose beobachtete Zersetzung erkannte derselbe die wahre Natur des gelben Oxychlorürs, welches man bis dahin als Wolfram-

superchlorid betrachtete, weil es mit Wasser in Wolframsäure überging. Diese Zersetzung ist auch die Ursache davon, dass man die Oxychlorüre gemengt mit Wolframsäure bei Einwirkung von Chlor auf WO_2 erhält.

Es war interessant zu untersuchen, ob man die Oxychlorüre auch erhält durch Erhitzen des Superchlorids WCl_3 mit wasserfreier Wolframsäure. Der Versuch zeigte, dass sich beide Körper unter Wärmeentwickelung verbinden: $WO_3 + 2WCl_3 = 3WOCl_2$. Der Verfasser erinnert dabei daran, dass sich nach Persoz die wasserfreie Phosphorsäure und das Superchlorid ebenso zu Phosphoroxychlorür verbinden.

Die Dampfdichte des gelben Oxychlorürs konnte bis jetzt auch nicht einmal annähernd bestimmt werden in Folge der leichten Zersetzbarkeit der Verbindung. Dagegen gelingt diess sehr leicht bei den beiden andern Chlorüren in Quecksilber- oder Schwefeldampf, denn das weniger flüchtige Superchlorid destillirt schon bei 300°. Es wurden gefunden:

	in Quecksilberdampf	in Schwefeldampf	Ber. 2 Vol.	Ber. 4 Vol.
WCl_3	11,50	11,89 11,80 11,69	13,75	6,875
$WOCl_2$	10,78 10,70	10,27	11,86	5,93

Wie man sieht, weichen die gefundenen Zahlen doch ziemlich beträchtlich von den berechneten ab.

Nimmt man mit Persoz an, dass die Formel des Superchlorids $\dot{W}Cl_5$ ist ($\dot{W} = \frac{5}{3}.W = \frac{5}{3}.92$), so wird das Aequivalent des Chlorids $\frac{5}{3}$ von dem früheren und die neue Dampfdichte wird gleich $\frac{5}{3}$ von der alten und wenn man annimmt, dass WCl_5 4 Vol. Dampf entsprechen, so berechnet sich die Dampfdichte = 11,46, eine Zahl, welche von der gefundenen wenig abweicht. Dann muss man aber für das rothe Oxychlorür die Formel $\dot{W}O\frac{5}{3}Cl\frac{5}{3}$ annehmen und bei 4 Vol. wird dann die berechnete Dampfdichte 9,87, welche zwar nicht sehr von der gefundenen abweicht, allein eine solche Formel ist unsern heutigen Anschauungen nicht entsprechend und man

müsste, um die Brüche wegzuschaffen, eine Formel $\dot{W}_3O_5Cl_{10} = \dot{W}O_5 + 2\dot{W}Cl_5$ annehmen und dann die Existenz von Körpern für möglich halten, deren Dampfdichte 12 Vol. entspricht.

XXXVI.

Ueber einige Harze.

(Zersetzungsproducte derselben durch schmelzendes Kali.)

Von

H. Hlasiwetz und L. Barth.

(Im Auszuge a. d. Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wissensch. Bd. 58.)

(Fortsetzung von Bd. 97, 129 dies. Journ.)

Asa fötida.

Das durch Auflösen des käuflichen Harzes in Weingeist, Filtriren der Tinctur, Abdestilliren derselben und Fällen des Rückstandes mit Wasser gereinigte, licht rehfarbige, an der Luft rosenroth werdende Harz entwickelt beim Schmelzen mit der dreifachen Kalimenge einen dicken aromatischen Qualm. Als dieser sich zu bilden aufhörte und die schäumende, homogene Masse einsank, wurde die Operation unterbrochen, Wasser hinzugebracht und die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Von einer geringen Menge ausgeschiedenen Harzes wurde filtrirt und das braune Filtrat wiederholt mit Aether ausgeschüttelt.

Der ätherische Auszug hinterliess beim Abdestilliren einen Rückstand, in dem sich bald Krystalle bildeten.

Ohne diese zu trennen, wurde alles in warmem Wasser gelöst und die Lösung mit essigsaurem Blei gefällt. Der Niederschlag war grau von Farbe und reichlich. Er wurde nach dem Auswaschen mit warmem Wasser angerührt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Aus der vom Schwefelblei getrennten, eingeengten Flüssigkeit krystallisirten bald bräunlich gefärbte Nadeln.

Wie bei unsern frühern Untersuchungen wurden diese so gereinigt, dass die Lösung derselben mit etwas essigsaurem Blei versetzt wurde, bis eine kleine Menge des Niederschlags bleibend zu werden anfing, welche stark gefärbt, das Verun-

reinigende einschloss. Davon abfiltrirt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff wieder entbleit, erhielten wir aus der nunmehr fast farblosen Flüssigkeit nach dem Concentriren den Körper in reiner Form.

Wir erkannten denselben, der uns bei unsern Versuchen so oft vorgekommen war, schnell wieder.

Er erwies sich nach allen seinen Eigenschaften und nach einer Zusammensetzung als Protokatechusäure, $C_7H_6O_4$.

Aus 22 Loth gereinigten Harzes (welches aus einem Pfunde des rohen gewonnen war) erhielten wir 18 Grm. Protokatechusäure. Eine weitere Quantität derselben ist aber noch in der Flüssigkeit enthalten, die von dem ersten Bleiniederschlage abläuft, denn diese Fällungen sind niemals quantitativ. Diese Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff entbleit, gab, alles was auch aus den Mutterlaugen zu gewinnen war eingerechnet, noch 15 Grm. Rohsubstanz.

Die letzten Mutterlaugen wurden nun mit Wasser verdünnt, mit Soda abgesättigt und hierauf wieder mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether löste eine Substanz, die nach dem Abdestilliren desselben aus dem Rückstande in Krystallen gewonnen werden konnte, und die die Eigenschaften des *Resorcins* besass, derjenigen Verbindung, die wir auch aus dem Galbanum und dem Ammoniak-Gummiharz erhalten hatten.

Wir reinigten sie durch Destillation dieses Rückstandes aus einer kleinen Retorte, wobei zuerst noch etwas Aether und Wasser fortgeht. Weiterhin wird das Destillat dickflüssig, ölig und es erstarrt in der gewechselten Vorlage sofort krystallinisch.

Die ganze noch gelb gefärbte Krystallmasse wurde zerrieben, durch Pressen zwischen Leinwand und Papier von einer kleinen Menge einer brenzlichen, öligen Substanz getrennt, dann wieder in warmem Wasser aufgelöst, die trübe Flüssigkeit durch ein nasses Filter filtrirt, das Filtrat mit einigen Tropfen Bleizuckerlösung von einer Spur eines in Flocken herausfallenden färbenden Nebenbestandtheils befreit, das Blei wieder mit Schwefelwasserstoff weggeschafft und endlich das völlig farblose Filtrat auf dem Wasserbade bis zum Syrup eingedampft, worauf das Resorcin bald in

schönen grossen Krystallen anschoss. Aus der genannten Menge reinen Harzes waren etwa 12 Grm. erhalten worden.

Diese beiden Producte: die Protokatechusäure und das Resorcin sind, von den flüchtigen Fettsäuren, die sich wie bei allen diesen Oxydationsprocessen der Harze durch schmelzendes Kali bilden, abgesehen, die einzigen, die wir aus der *Asa fötida* erhalten haben.

Von den Versuchen, die wir anstellten, um jene näheren Bestandtheile des Harzes zu isoliren, denen die beschriebenen Zersetzungsproducte ihren Ursprung verdanken müssen, hat einer, für die gefundene Protokatechusäure wenigstens, das gewünschte Resultat gegeben.

Die Protokatechusäure entsteht aus einer höher zusammengesetzten, krystallisirten Verbindung von schwachsaurer Natur, die wir

Ferulasäure

nennen, und die man nach einem Verfahren gewinnt, welches so einfach ist, dass damit zugleich bewiesen wird, die Säure bilde einen präformirten Bestandtheil des Ferulaharzes.

Fällt man nämlich eine alkoholische Lösung desselben mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung, so entsteht ein ziemlich reichlicher lichtgelber Niederschlag der Bleiverbindung dieser Säure. Um denselben von anhängendem Harze möglichst vollkommen zu befreien, wurde er zuerst mit Alkohol gewaschen, dann auf Leinwand gebracht, abgepresst, zerrieben und nochmals mit Alkohol gewaschen, bis die Waschflüssigkeiten von Wasser kaum mehr getrübt wurden. Die neuerdings abgepresste Masse wurde mit Wasser zu einem Schlamme zerrührt, dieser in einer Schale erhitzt und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die filtrirte Flüssigkeit gab nun bei angemessener Concentration, eine Krystallisation der rohen Säure, die einen etwas vanilleartigen Geruch besass, den sie jedoch beim Umkrystallisiren (zuerst aus Alkohol, zuletzt aus siedendem Wasser) verlor.

Die reine Substanz krystallisirt leicht und schön und bildet farblose, lange, spröde, irisirende, vierseitige Nadeln

des rhombischen Systems, deren Flächen ohne Combinationskanten in die Spitze verlaufen.

Sie lösen sich leicht in kaltem Alkohol, nicht allzuleicht in Aether, fast gar nicht in kaltem Wasser, völlig aber in siedendem und sehr leicht und mit gelber Farbe in Alkalien.

Sie sind ohne Geschmack und reagiren entschieden sauer.

Die wässrige Lösung giebt mit Bleizucker eine reichliche Ausscheidung gelber Flocken und mit Eisenchlorid einen dunkelgelbbraunen Niederschlag. Die alkalische Lösung reducirt eine kalische Kupferoxydlösung nicht. Die ammoniakalische giebt mit Silbersolution eine eigelbe Fällung, die an der Luft schnell grau und braun wird. Concentrirte Schwefelsäure löst die Krystalle mit gelber, beim Erwärmen bräunlich roth werdender Farbe. Diese Lösung zeigt eine grüne Fluorescenz, die beim Verdünnen mit Wasser sofort verschwindet.

Die Ferulasäure schmilzt leicht und erstarrt krystallinisch. Mit Kali geschmolzen liefert sie vornehmlich Protokatechusäure neben etwas Oxalsäure, Essigsäure und Kohlensäure, Producte, welche in der mehrfach beschriebenen Weise getrennt und erkannt wurden. Die trockene Destillation giebt unter Zersetzung des grössten Theils der Substanz einen braunen kohligen Rückstand, und ein dickflüssiges nach Phenylalkohol und Guajakol riechendes Oel, in welchem sich beim langen Stehen Krystalle (wahrscheinlich von Brenzkatechin) bilden, die in Alkohol gelöst eine intensiv grüne, auf Zusatz von kohlensaurem Natron rothwerdende Eisenreaction geben.

Die Analyse der Ferulasäure und ihrer Salze führte zur Formel $C_{10}H_{10}O_4$. Sie verliert bei 100° nichts an Gewicht, auch nicht von 100° bis zu ihrem Schmelzpunkte, der bei 153 bis 155° liegt und ist demnach wasserfrei.

Ammoniumsalz. Eine Lösung der Säure in Ammoniak ist gelb und giebt beim freiwilligen Verdunsten blätterige, etwas gelbliche Krystalle, die mit kaltem Wasser abgespült und an der Luft getrocknet wurden. Bei 100° entweicht schon ein Theil des Ammoniaks. Die lufttrockene Substanz verliert unter der Luftpumpe ein Molekül Wasser.

Die Analyse gab $C_{10}(H_9NH_4)O_4 . H_2O$.

Kaliumsalz. Eine concentrirte alkoholische Lösung der

Säure giebt mit einer alkoholischen Kalilösung sofort eine gelbliche krystallinische Ausscheidung des Kaliumsalzes, so dass die Flüssigkeit zu einem Brei wird. Man kann es ohne Verlust auf einem Filter mit Alkohol auswaschen. Es ist von strohgelber Farbe, in kochendem Alkohol löslich und zerfliesslich in Wasser.

Formel:

	$C_{10}H_8K_2O_4$	Gef.
K	28,9	28,8

Die Verbrennung des Salzes gab zu niedrige Zahlen. Es zeigte sich, dass der geschmolzene Rückstand im Schiffchen noch viel Kohle einschloss, die selbst im Sauerstoffstrome nicht verbrannt werden konnte.

Silbersalz. Es bildet, aus dem Ammoniumsalze mit salpetersaurem Silber dargestellt, einen citronengelben, bald missfarbig werdenden Niederschlag.

Die Analyse gab: $C_{10}H_9AgO_4$.

Die Ferulasäure scheint zweibasisch oder wenigstens zweiatomig und homolog mit der von Scheuch aus der Eugensäure dargestellten Eugetinsäure zu sein*).

$C_{10}H_{10}O_4$ Ferulasäure,
$C_{11}H_{12}O_4$ Eugetinsäure.

Die bis jetzt ermittelten Eigenschaften der beiden Säuren widersprechen wenigstens dieser Beziehung nicht und es wäre interessant zu wissen, ob die Eugetinsäure auch ein der Protokatechusäure homologes Zersetzungsproduct liefert.

Die Zersetzung der Ferulasäure wäre ausdrückbar durch:

$$\underbrace{C_{10}H_{10}O_4}_{\text{Ferulasäure}} + 4O = \underbrace{C_7H_6O_4}_{\text{Protokatechusäure}} + \underbrace{C_2H_4O_2}_{\text{Essigsäure}} + 2CO_2.$$

Die Ferulasäure hat in ihrem Verhalten auch viele Aehnlichkeit mit der Piperinsäure von Babo's und Strecker's, $C_{12}H_{10}O_4$, und sie unterscheidet sich von ihr nur um den Betrag von C_2.

Die Phtalsäure, Terephtalsäure und Insolinsäure dagegen: $C_8H_6O_4$ und $C_9H_8O_4$ sind in ihrem Verhalten zu verschieden, als dass sich eine Homologie annehmen liesse.

*) Ann. d. Chem. 125, 14.

Gummigutt.

Das Harz des Gummigutts wurde aus der Drogue so wie das der Asa fötida dargestellt. Der alkoholische Auszug wurde abdestillirt und der Rückstand mit Wasser ausgefällt.

Das chromgelbe Harz wurde in denselben Verhältnissen mit Kali verschmolzen. Hierbei entwickelt sich unter starkem Schäumen ein citronen- oder melissenartig riechender Dampf, und löst man, wenn der Schaum einzusinken und kleinblasig zu werden beginnt, die Masse in Wasser auf, und übersättigt sie mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich nur sehr wenig oder gar kein Harz mehr aus.

Die weitere Behandlung mit Aether war dieselbe wie früher. Zu bemerken ist, dass sich viel Essigsäure und wie es scheint auch Buttersäure bildet.

Der mit wenig Wasser versetzte, erwärmte und so von dem Aetherrest befreite Rückstand von der Destillation ist sehr krystallisationsfähig. Die Krystalle bestehen entweder ganz aus *Phloroglucin*, oder es sind ihnen noch Krystalle einer zweiten Substanz von der Natur einer Säure beigemengt. Um die Auseinandersetzung abzukürzen, wollen wir gleich vorausschicken, dass im Ganzen vier Producte gebildet worden sind: Phloroglucin, eine durch Bleizucker nicht fällbare Säure, eine krystallisirbare und durch Bleizucker fällbare Säure und eine durch Bleizucker fällbare aber nicht krystallisirbare Säure.

Der beste Weg diese Substanzen zu trennen ist: Man löst den Rückstand von der Aetherdestillation in Wasser (hat sich sehr viel Phloroglucin ausgeschieden, so ist es gut, dasselbe vorher zu entfernen, und für sich zu behandeln), sättigt mit Soda ab und schüttelt wieder mit Aether aus. Dieser löst das Phloroglucin, von welchem aus einem Pfund Harz 6—8 Grm. erhalten wurden. — Die davon befreite Flüssigkeit wird erwärmt, um den Aether zu verjagen, dann wieder mit Schwefelsäure übersättigt und neuerdings mit Aether (etwa 5 — 6 Mal) ausgeschüttelt. Destillirt man nun den Aether ab, so krystallisirt gleich aus dem Destillationsrest ein Theil der Substanz.

Ohne die Krystalle zu trennen, löst man alles in Wasser,

verjagt den Aether und fällt die ausgekühlte Flüssigkeit mit Bleizucker aus.

Der Niederschlag ist weiss, voluminös und setzt sich käsig ab.

Er enthält die zwei fällbaren Säuren, die davon ablaufende Flüssigkeit (*a*) die dritte, nicht fällbare. Man zersetzt den Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff und wäscht das Schwefelblei mit siedendem Wasser aus.

Ebenso behandelt man die Flüssigkeit (*a*).

Die ablaufenden Filtrate werden eingedampft. Beide liefern Krystalle. Die aus der Flüssigkeit *a* erhaltenen schliessen indess noch etwas von der durch Blei fällbaren Säure ein, weil in der durch Fällung frei werdenden Essigsäure sich ein Theil des Bleisalzes löst.

Man muss daher mit diesen Krystallen die Bleibehandlung wiederholen und kann den Niederschlag mit dem ersten vereinigen.

Die Säuren aus dem Bleisalze. In der bis zum dünnen Syrup abgedampften Lauge bilden sich nach mehrtägigem Stehen meistens ziemlich reichlich, körnige Krystalle.

Man trennt sie von den Mutterlaugen durch Leinwand, spült sie mit kaltem Wasser ab, löst sie in siedendem und behandelt sie mit Thierkohle, bis sie vollständig farblos sind. Die gereinigte Substanz ist sehr krystallisationsfähig und bildet ziemlich dicke, kurze, säulenförmige Krystalle des rhombischen Systems, deren Flächen manchmal sattelförmig gekrümmt erscheinen.

Sie sind von stark saurer Reaction und eben solchem Geschmack, verlieren bei 100° fast nichts an Gewicht, vertragen selbst eine Temperatur von 140—150°, ohne Wasser abzugeben und müssen deshalb als wasserfrei angesehen werden. Höher erhitzt schmelzen sie (bei etwa 160°) und erstarren dann wieder krystallinisch.

Die Analysen führen zur Formel $C_9H_8O_4$, die auch durch mehrere Salze controlirt ist.

Ammoniumsalz. Eine ammoniakalische Lösung der Säure liefert beim Verdunsten farblose blättrige, sehr zerfliessliche Krystalle.

Calciumsalz. Beim allmählichen Verdunsten einer mit Chlorcalcium versetzten Lösung des Ammoniumsalzes bilden sich kugelige Aggregate der Calciumverbindung, welche durch Umkrystalliren gereinigt wurden.

Zusammensetzung: $\overline{C}_9H_6\overset{II}{C}a\overline{O}_4$ und $\overline{C}_9H_6\overset{II}{C}a\overline{O}_4 + 2H_2\overline{O}$.

Ein an Metall ärmeres Salz entsteht durch Absättigen der freien Säure mit kohlensaurem Kalk. Es krystallisirt leichter als das vorige und ist im reinen Zustande wahrscheinlich das saure Salz der Säure. Die Analyse wies indessen einen etwas höheren Metallgehalt nach, der auf eine Beimischung des ersteren Salzes schliessen liess.

Baryumsalz. Aus der freien Säure entsteht durch Absättigen mit kohlensaurem Baryt dieses Salz, welches beim Eindampfen der Lösung in glänzenden Schüppchen anschiesst. Es enthält 43,1 p.C. Baryum. $\overline{C}_9H_6\overset{II}{B}a\overline{O}_4$ verlangt 43,5 p.C.

Cadmiumsalz. Durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Cadmium erhalten. Warzenförmig vereinigte kurze Prismen.

Das Salz wird beim Trocknen gelb und verliert die letzten Antheile seines Krystallwassers ausserordentlich langsam.

Es ist das saure Salz der Säure und entspricht der Formel:

$$\overline{C}_9H_7Cd\overline{O}_4 + 2^1/_2H_2\overline{O} \text{ oder } \left.\begin{matrix}\overline{C}_9H_6\overset{II}{C}d\overline{O}_4\\ \overline{C}_9H_8\quad\overline{O}_4\end{matrix}\right\} + 5H_2\overline{O}.$$

Die Differenzen zwischen den berechneten und gefundenen Zahlen rühren von der Schwierigkeit her das Salz durch Trocknen völlig wasserfrei zu erhalten, ohne dass es sich zersetzt.

Silbersalz. Es erscheint als weisser voluminöser Niederschlag beim Fällen einer Lösung des Ammoniumsalzes durch salpetersaures Silber. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser und verändert sich am Lichte nicht. Nach dem Trocknen im Wasserbade gab die Analyse $\overline{C}_9H_6Ag_2\overline{O}_4$.

Alle diese Salze sind ohne Zuhülfenahme von Sauerstoff nur unvollständig verbrennlich.

Der gefundenen Formel $\overline{C}_9H_8\overline{O}_4$ entsprechen ausser der noch etwas fraglichen Insolinsäure noch zwei andere Säuren,

welche erst in der letzten Zeit beschrieben worden sind, das ist die Camphrensäure Schwanert's (Ann. d. Chem. **123**, 306) und die Uvitinsäure von Fink (Ann. d. Chem. **122**, 185), welch' letztere aus der Brenztraubensäure entsteht.

Mit der ersteren Säure hat die unserige gar nichts verwandtes, einige Aehnlichkeit jedoch mit der zweiten.

Wir wollen ihr daher vorläufig den Namen *Isuvitinsäure* geben, um an ihre Isomerie mit der Uvitinsäure zu erinnern.

Und so wie neben der Uvitinsäure die amorphe Uvitonsäure entsteht, so findet sich neben unserer Säure eine zweite gleichfalls amorphe oder syrupöse Verbindung von saurem Charakter in den Mutterlaugen. Die Isuvitinsäure ist inzwischen nicht so schwer löslich, dass nicht kleine Mengen auch noch darin vorhanden sein müssten und von diesen sie quantitativ zu trennen ist uns nicht gelungen.

Die näheren Verhältnisse der Isuvitinsäure zu ermitteln, soll den Gegenstand einer besonderen Arbeit bilden.

Dass zwischen ihr und der Uvitinsäure eine Beziehung besteht, ist aus einem andern Grunde nicht unwahrscheinlich.

Die Uvitinsäure entsteht aus der Brenztraubensäure und neben unserer Isuvitinsäure findet sich gleichzeitig Brenzweinsäure. *Die von essigsaurem Blei nicht gefällte Säure ist nämlich Brenzweinsäure.*

Die mit *a* bezeichnete von dem rohen Bleiniederschlage der vorigen Säuren abgelaufene Flüssigkeit giebt, mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und eingedampft, warzige, concentrisch gruppirte Krystalle, die mit kaltem Wasser abgespült und umkrystallisirt wurden.

Sie waren ganz farblos, zeigten die Formen des monoklinoëdrischen Systems und bildeten in concentrirten Lösungen leicht kugelige Aggregate.

Reaction und Geschmack waren sauer und alle ihre Eigenschaften stimmten mit denen der Brenzweinsäure vollkommen überein. Sie wurden auch sorgfältig mit der aus der Weinsäure dargestellten Säure verglichen. Ihre Menge ist beträchtlich und meist grösser als die der Isuvitinsäure. *Ein Pfund Gummiguttharz lieferte an 40 Grm. Brenzweinsäure,* $C_5H_8O_4$.

Natriumsalz. Eine ansehnliche Quantität der Säure (30 Grm.) wurde mit Soda abgesättigt und die eingeengte Flüssigkeit der Krystallisation überlassen. Nach einigen Tagen war sie zu einem Haufwerk von breiten blättrigen Krystallen erstarrt, die von den Mutterlaugen abgepresst und umkrystallisirt wurden. Leicht verwitterbar verliert das Salz bei 140° vollständig sein Krystallwasser. Die Analyse desselben führte zu den Formeln

$$C_5H_6Na_2O_4 \text{ und } C_5H_6Na_2O_4 + 6H_2O.$$

Calciumsalz. Eine concentrirte Lösung des Natriumsalzes mit Chlorcalcium vermischt, giebt Krystalldrusen des Calciumsalzes, welche unter dem Mikroskope als Bündel kurzer Prismen erscheinen.

$$C_5H_6\overset{II}{Ca}O_4 \text{ und } C_5H_6\overset{II}{Ca}O_4 + 2H_2O.$$

Silbersalz. Weisser schleimiger Niederschlag aus den Lösungen des Natriumsalzes und salpetersaurem Silber erzeugt. Es wird am Lichte etwas grau.

Formel: $C_5H_6Ag_2O_4$.

Wir glauben kaum bemerken zu müssen, dass wir die Untersuchung des Gummigutt's damit nicht als abgeschlossen betrachten und werden sie durch Versuche ergänzen, die Bestandtheile desselben aufzufinden, deren Zersetzungsproducte wir so eben beschrieben haben.

Das mit so vielen Harzen gleichzeitige Vorkommen des Gummis, wonach man eigentliche Harze und Gummiharze unterscheidet, hat uns veranlasst zu untersuchen, wie sich Gummi (und Zuckerarten) bei der Oxydation durch schmelzendes Kali verhalten und ob nicht ausser den schon gekannten hiebei auftretenden Producten (Essigsäure, niedere Fettsäuren, Oxalsäure) noch einige von denen gebildet werden, welche wir bisher erhalten haben. Daraus hätte sich schliessen lassen, dass solche Harze, ausser jenem durch Alkohol abtrennbaren Antheil von Gummi, noch einen zweiten Antheil desselben enthalten, der in irgend einer Art mit ihnen chemisch verbunden sein könnte.

(Das Auftreten der gefundenen Essigsäure und anderer

Fettsäuren allein würde für einen Gehalt daran nicht beweisend gewesen sein, da wir eben vorhin gezeigt haben, wie auch die Ferulasäure Essigsäure liefern kann.)

Es hätte dadurch auch physiologischer Seits eine Andeutung gewonnen werden können, dass eine Bildung von Harzen aus den gummi- und zuckerartigen Bestandtheilen der Pflanzen durch das Zwischenglied der sogenannten Gerbstoffe möglich sei, wie sie von Botanikern, zuletzt von Wiesner*) schon vermuthet worden ist.

Von den bezüglichen Versuchen, die bis jetzt nur mit arabischem Gummi und Milchzucker ausgeführt wurden, sei diesmal nur so viel erwähnt, dass sich in der That aus der, mit Schwefelsäure abgesättigten Kalischmelze durch Aether ein Körper ausziehen lässt, der einige der Reactionen dieser Stoffe, eine intensiv grüne Färbung durch Eisenoxydsalze, das Braunwerden mit Alkalien an der Luft, die Fällbarkeit durch essigsaures Blei, besitzt. Seine Menge war aber gering und krystallisirt wurde er nicht erhalten.

Bemerkenswerth wäre noch, dass bei diesem Verfahren Gummi und Zucker zu oxydiren, constant eine gewisse Menge Bernsteinsäure erhalten wird.

XXXVII.

Versuche über Synthese zuckerähnlicher Körper.

Das Bestreben, einen einfachen Zusammenhang zwischen den bis jetzt als Alkohole und Zuckerarten bezeichneten Körpern aufzufinden, hat L. Carius zu Versuchen über die Synthese zuckerähnlicher Stoffe veranlasst, welche das glückliche Ergebniss lieferten, dass er zwei derartige Verbindungen gewann, von denen die eine ein Homolog des Phycits, die andere ein Isomeres des Traubenzuckers ist. Die erste dieser Verbindungen nennt der Vf. *Propylphycit*, die andere *Phenose* (Ann. d. Chem. u. Pharm. **134**, 71; **136**, 323). Beide gehören zur Classe der mehrsäurigen Alkohole.

*) Sitzungsberichte d. Wiener Akad. 52, 129.

Propylphycit.

Der Ausgangspunkt für die Darstellung dieses Alkohols ist das aus Glycerin und Chlorschwefel sehr leicht in beliebiger Menge zu erhaltende Epichlorhydrin $\text{Ꞓ}_3H_5\left\{\begin{matrix}\Theta\\Cl\end{matrix}\right.$. Dasselbe wird mit ziemlich concentrirter Lösung von unterchloriger Säure in abgekühlten Gefässen vermischt, mehrmals geschüttelt und wenn der Geruch nach unterchloriger Säure nur noch schwach ist, vom Quecksilberoxychlorid abfiltrirt. Die Lösung behandelt man mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, sättigt das Filtrat mit Kochsalz und zieht das neugebildete Dichlorhydrin mit Aether aus. Die Einwirkung der unterchlorigen Säure besteht nämlich einfach in einer Addition derselben zum Epichlorhydrin:

$$\text{Ꞓ}_3H_5\left\{\begin{matrix}\Theta\\Cl\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}_3H_4\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta_2\\Cl_2\end{matrix}.$$

Dieses *Dichlorhydrin* ist gereinigt eine dicke Flüssigkeit, schwerer als Wasser, etwas nach ranzigem Fett riechend, ziemlich leicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Bei 200° zersetzt sie sich in Dämpfe von Salzsäure, Akroleïn und Kohle. Durch Brom kann es in Dichlorbromhydrin $\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}_3H_4\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\Cl_2\\Br\end{matrix}$ eine thränenreizende, dünnflüssige, bei 160° sich zersetzende Flüssigkeit übergeführt werden.

Sowohl aus dem Dichlorhydrin wie aus dem Dichlorbromhydrin erhält man durch Kalihydrat, besser durch Barythydrat, auf eine etwas umständliche Art den *Propylphycit* als amorphe zähe farblose Substanz, die rasch Feuchtigkeit anzieht und klebrig wird, sich leicht in Weingeist löst, sehr süss schmeckt, bei 150° sich nicht verändert und vorsichtig erhitzt sich theilweis ohne Zersetzung verflüchtigt. Er verhindert die Fällung des Kupferoxyds durch Kali, so dass auch beim Kochen kein Kupferoxydul sich abscheidet, reducirt neutrale oder ammoniakalische Silberlösung zu Metall und giebt, mit Säuren eingedampft oder mit Alkalien gekocht, braune humusartige Zersetzungsproducte. Durch verdünnte

Salpetersäure wird er zu einer eigenthümlichen Säure (s. unten), durch starke in Oxalsäure verwandelt.

Der Propylphycit ist ein viersäuriger Alkohol von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_3H_4\\H_4\end{matrix}\right\}O_4$, in welchem 4H durch Metalle oder zusammengesetzte Radicale vertreten werden können, 2 davon leichter, die andern 2 schwieriger.

Von den Metallverbindungen ist die des Bleis die bestcharakterisirte. Sie wird durch Bleiessig gewonnen und scheidet sich als mikroskopisch krystallinisches körniges Pulver $\left.\begin{matrix}C_3H_4\\H_2Pb_2\end{matrix}\right\}O_4$ ab, welches gegen Kohlensäure sehr empfindlich ist und in wässriger Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht vollständig seinen Bleigehalt verliert. — Concentrirte Lösungen des Alkohols nehmen Kalk, Barythydrat, Bleioxyd, selbst Bleicarbonat auf, auch kohlensaures Silberoxyd, im letztern Fall aber bald sich schwärzend.

Von den Aetherarten des Propylphycits stellte der Vf. folgende dar:

Den *einfach salpetersauren* $\left.\begin{matrix}C_3H_4\\H_3(NO_2)\end{matrix}\right\}O_4$, als farblose geruchlose zähe Masse, fast gar nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, vorsichtig erhitzt fast unverändert flüchtig, Geruch nach Moschus verbreitend. — Es scheint auch ein zweifach salpetersaurer Aether darstellbar zu sein.

Der *zweifach essigsaure* Aether $\left.\begin{matrix}C_3H_4\\H_2(C_2H_3O)_2\end{matrix}\right\}O_4$, am besten aus Dichlorhydrin und essigsaurem Natron bereitet, ist eine zähe, bittere, reichlich in Wasser lösliche Verbindung, die durch Barythydrat in den Alkohol und Barytacetat bei 100° zerlegt wird.

Mit Eisessig auf 150° erhitzt geht er in $\left.\begin{matrix}C_3H_4\\H_2(C_2H_3O)_4\end{matrix}\right\}O_4$ über, eine bei 300° unzersetzt destillirende Flüssigkeit, die nur mit grossem Verlust an Material darstellbar ist.

Von den gemischten Aethern sind folgende zu bemerken:

Triäthyl-Propylphycit $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_3H_4}\\ \mathrm{H(C_2H_5)_3}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_4}$. Bereitet durch Eintragen von alkoholischer Lösung des Dichlorbromhydrin in eine solche von Natriumalkoholat. Farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch, welche Chlorcalcium reichlich löst, in Wasser gut löslich ist, noch leichter in Kalilauge. Siedepunkt corrig.) 192,8° C. bei 0,7583 B. Dampfdichte 6,79 (berechnet 6,65). — Durch Natrium geht dieser Aether in eine durchscheinende Masse über $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_3H_4}\\ \mathrm{Na(C_2H_5)_3}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_4}$, welche mit Jodäthyl schon in der Kälte den

Teträthyläther $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_3H_4}\\ \mathrm{(C_2H_5)_4}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_4}$ liefert. Dieser ist eine dünne farblose Flüssigkeit, riecht nach Caramel und siedet zwischen 150—160°.

Zweifach essigsaurer Diäthylpropylphycitäther,

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{C_3H_4}\\ \mathrm{(C_2H_5)_2(C_2H_3O)_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_4},$$

durch Behandlung des Triäthyläthers mit Essigsäure gewonnen, ist eine dicke farblose Flüssigkeit von etwa 120° Siedepunkt, die mit Barythydrat essigsauren Baryt und wahrscheinlich den Diäthyläther liefert.

Propylphycitsäure $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_3H_2O}\\ \mathrm{H_4}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_4}$. Diese Säure, welche zu ihrem Alkohol in demselben Verhältniss steht wie die Glycerinsäure zum Glycerin, bildet sich durch Behandlung des Propylphycits mit einer begrenzten Menge verdünnter Salpetersäure, auch beim langen Kochen des salpetersauren Aethers mit Wasser. Man bindet sie, um sie von Oxalsäure zu trennen, an Baryt und zersetzt das Barytsalz durch Schwefelsäure. Sie bildet eine farblose amorphe sehr saure Substanz, die an der Luft zerfliesst und unter 160° sich zersetzt.

Obwohl eine 4basische Säure, bildet sie doch vornehmlich Salze mit einer Base, die mit Ausnahme des Blei- und Silbersalzes in Wasser löslich sind, bei 160° sich zersetzen und dabei theilweis Oxalsäure liefern, stärker erhitzt eine Essigsäure enthaltende Flüssigkeit geben.

Das *Kalksalz* $\left.\begin{matrix}C_3H_2O \\ H_3Ca\end{matrix}\right\}O_4$ fällt aus der wässrigen Lösung durch Alkohol in amorphen Flocken.

Das *Barytsalz* $\left.\begin{matrix}C_3H_2O \\ H_3Ba\end{matrix}\right\}O_4$, kann aus Wasser als undeutlich krystallinisches Pulver gewonnen werden. Sonst verhält es sich wie das Kalksalz, ist aber weniger löslich.

Das *Bleisalz* $\left.\begin{matrix}C_3H_2O \\ H_3Pb\end{matrix}\right\}O_4$ fällt anfangs flockig und bald krystallinisch, löst sich nicht in Wasser, aber in Essigsäure. Man erhält es durch Fällen eines der vorigen Salze mit Bleizucker.

Das *neutrale Bleisalz* $\left.\begin{matrix}C_3H_2O \\ Pb_4\end{matrix}\right\}O_4$, durch Fällung mit Bleiessig dargestellt, ist amorph und zieht keine Kohlensäure an.

Phenose.

Diese zuckerähnliche Substanz erhielt der Vf. aus Benzol auf ähnliche Weise wie den Propylphycit, indem er zunächst das Trichlorhydrin derselben durch Addition von unterchloriger Säure darstellte und dieses durch kohlensaures Natron zerlegte.

Das *Trichlorhydrin der Phenose*, $\left.\begin{matrix}C_6H_6 \\ H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_3 \\ Cl_3\end{matrix}$, aus Aether abgeschieden, krystallisirt allmählich in farblosen dünnen Blättchen, die bei + 10° schmelzen, schnell Wasser anziehen und in braune theerartige Zersetzungsproducte übergehen. Sie lösen sich wenig in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Benzol und haben einen eigenthümlichen Geruch und brennenden Geschmack. Durch Alkalien zerlegen sie sich stets in zwei Körper, eine Säure (s. unten) und den Alkohol, die Phenose.

Phenose, $\left.\begin{matrix}C_6H_6 \\ H_6\end{matrix}\right\}O_6$. Diese mit dem Traubenzucker isomere Verbindung, deren Darstellung ausserordentliche Schwierigkeit darbietet, bildet eine feste, amorphe Masse, die an der Luft zerfliesst, schwach süss und hinterher scharf schmeckt, *leicht* in Wasser und Alkohol, nicht in Aether sich löst. Beim

Erhitzen wird sie braun und verbreitet unter 100° Caramelgeruch, bei der Destillation giebt sie Kohle und ein essigsaures Destillat nebst Theer. Durch verdünnte Säuren oder Alkalien wird sie in der Wärme in humusartige Stoffe und eine Säure zerlegt, deren Kalksalz die Zusammensetzung $C_6H_{11}CaO_6$ besitzt.

Von den Metallverbindungen der Phenose konnte wegen der leichten Zersetzbarkeit nur die Bleiverbindung $\left.\begin{matrix}C_6H_6\\Pb_6\end{matrix}\right\}O_6$ als flockiger weisser, beim Kochen röthlichbraun werdender Niederschlag gewonnen werden.

Intermediäre Aether liessen sich ebenfalls nicht darstellen.

Mit Schwefelsäure erhält man eine sehr leicht zerlegliche Sulfosäure.

Mit Salpetersäure entsteht als einziges Oxydationsproduct *Oxalsäure*.

Phenose erhält Kupferoxyd in blauer alkalischer Lösung, aus welcher sich beim Kochen sofort, beim Stehen allmählich, Kupferoxydul abscheidet. Aus ammoniakalischer Silberlösung reducirt sie sogleich Silber.

Mit Hefe oder faulem Käse zersetzt sie sich nicht.

Wird Phenose oder ihr Trichlorhydrin mit Jodwasserstoff behandelt, so erhält man jodwasserstoffsaures Caproylen, anscheinend identisch mit Erlenmeyer's und Wanklyn's Hexyljodür. Dasselbe liefert mit Kalihydrat einen Kohlenwasserstoff von 68—72° Siedepunkt und 2,84 Dampfdichte, also Caproylen C_6H_{12}. Diese Umbildung veranschaulicht sich so: $\left.\begin{matrix}C_6H_6\\H_6\end{matrix}\right\}O_6 + 13\,HJ = C_6H_{12},HJ + 6\,H_2O + 12J.$

Die obigen Thatsachen stellen fest, dass die Phenose ein sechssäuriger Alkohol ist und sich zum Benzol verhält wie Aethylenalkohol zum Aethylen. Aus der Aehnlichkeit der Phenose mit den Zuckerarten ergiebt sich aber auch eine Bestätigung der Ansicht, dass die Zuckerarten sechssäurige Alkohole seien.

Das bemerkenswerthe Resultat, dass es gelang, die Phenose durch Jodwasserstoff in *jodwasserstoffsaures Caproylen*, anscheinend *identisch mit Erlenmeyer's und Wanklyn's*

β Hexyljodür, überzuführen, ist ein Beweis dafür, dass die sogenannten aromatischen Körper in naher Beziehung zu den Fettkörpern stehen.

Benzensäure. Diese der Benzoësäure homologe Säure, welche am bequemsten aus dem Trichlorhydrin der Phenose in alkoholischer Lösung durch Erhitzen mit Barytwasser gewonnen wird (Ann. d. Chem. u. Pharm. **136**, 336), krystallisirt aus heissem Wasser in dünnen perlglänzenden Blättchen; eben so bei der Sublimation. Sie riecht schwach wie Gaultherialöl, schmilzt über 110°, sublimirt aber schon bei 100° und destillirt bei etwa 235°. Mit ungenügendem Wasser gekocht, schmilzt der ungelöste Theil und der beim Erkalten sich ausscheidende bildet milchige Tröpfchen. Die in Aether und Alkohol sehr leicht lösliche Säure ist in Wasser weniger als die Benzoësäure löslich. Sie ist wahrscheinlich schon von Fröhde (dies. Journ. **79**, 303) und Warren de la Rue und Müller (Ann. d. Chem. u. Pharm. **120**, 339) beobachtet.

Ihre Salze ähneln sehr denen der Benzoësäure. Sie werden durch Eisenchlorid gelbroth flockig, durch Kupferchlorid grün, durch Bleizucker weiss gefällt.

Die Salze der Alkalien sind leicht löslich, das Ammoniaksalz krystallisirt in breiten Nadeln und Blättern, verliert aber beim Abdampfen Ammoniak.

Das *Barytsalz*, $\left.\begin{matrix}C_6H_5O\\Ba\end{matrix}\right\}O + H_2O$, krystallisirt in schönen glänzenden Blättchen, die bei 100° allmählich ihr Wasser abgeben.

Das *Bleisalz*, $\left.\begin{matrix}C_6H_5O\\Pb\end{matrix}\right\}O$, scheidet sich aus der kochenden Flüssigkeit, in welcher der anfangs entstandene Niederschlag wieder gelöst war, in körnigen Krystallen aus.

Durch Destillation des Barytsalzes mit Natronkalk zersetzt sich die Benzensäure analog wie die Benzoësäure. Es geht ein farbloser Kohlenwasserstoff und ein gelbes angenehm riechendes Oel über.

Der Kohlenwasserstoff siedet bei etwa 60°, hat einen angenehmen Geruch und scheint aus C_5H_4 zu bestehen. Er verbindet sich mit rauchender Schwefelsäure und liefert mit

Salpetersäure eine gelbe Flüssigkeit vom Geruch des Nitrobenzols. Der Vf. nennt den Kohlenwasserstoff *Pentol*, um C_5 anzudeuten. Mit Bezug auf ihn findet also die Zersetzung der Benzensäure so statt: $C_6H_4O_2 - CO_2 = C_5H_4$.

XXXVIII.

Ueber Dichlorglycid und dessen Verwandlung in Allylen.

Die Beobachtung, dass das aus dem Aceton abgeleitete Tetrachlorid $C_6H_4Cl_4$ mit Natrium in Allylen sich zersetzte, hat W. Pfeffer und R. Fittig veranlasst, eine isomere Verbindung desselben aus anderer Quelle darzustellen, und zu sehen, ob diese ebenfalls Allylen giebt (Ann. der Chem. und Pharm. **135**, 357). Sie wählten dazu das Dichlorglycid $C_6H_4Cl_2$ (zweifach salzsauren Glycidäther) und stellten dieses nach Reboul's Verfahren folgendermassen dar.

Wasserfreies Glycerin und Eisessig wurden warm mit Chlorwasserstoffgas gesättigt, der unter 130° siedende Theil abdestillirt und der Rückstand mit Wasser und kohlensaurem Natron geschüttelt. Das hierbei sich abscheidende Oel (Gemisch von Di-, Mono- und Aceto-Chlorhydrin) wurde mit Chlorcalcium entwässert und tropfenweis mit Phosphorchlorid behandelt. Nach vollendeter Reaction und Waschen mit Wasser hinterblieb ein Oel, welches fast reines Trichlorhydrin war und dieses wurde durch Natronhydrat in Dichlorglycid übergeführt.

Beim Einleiten trockenen Chlorgases nahm das Dichlorglycid begierig Chlor auf und wenn dieses nicht mehr geschah, wurde das Einleiten unterbrochen und das Product destillirt, wobei es bei 160 und 170° fast vollständig überging. Aus dem Destillat liess sich durch wiederholte Rectification ziemlich viel einer bei 164° constant siedenden Flüssigkeit auffangen, welche die Zusammensetzung $C_6H_4Cl_4$, also des Tetrachlorglycids zeigte. Dieses ist farblos, wasserhell, von durchdringendem ätherartigen Geruch, 1,496 spec. Gew. bei 17° und *siedet ohne Zersetzung* bei 164°. Es ist isomer mit

Dichloracetonchlorid und Dichlorpropylenchlortür, hat aber andern Siedepunkt als jedes von beiden.

Mit alkoholischem Kali erwärmt sich das Tetrachlorglycid sehr heftig und liefert ein farbloses Oel von brennendem Geschmack und der Zusammensetzung $C_6H_3Cl_3$, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol. Der Siedepunkt desselben ist 142° und des spec. Gew. 1,414 bei 20°.

Von dem isomeren Dichloracetonchlorid unterscheidet sich das Tetrachlorglycid wesentlich durch sein Verhalten gegen weingeistiges Ammoniak, womit letzteres in eine chlorhaltige organische Base verwandelt wird. Diese ist ein schweres farbloses Oel, welches mit Wasserdämpfen, aber nicht für sich, destillirbar ist und aus $C_{12}H_7Cl_4N$ besteht. Die Vff. geben ihr den Namen *vierfach gechlortes Diallylamin* und die rationelle Formel $N\begin{cases}C_6H_3Cl_2\\C_6H_3Cl_2\\H.\end{cases}$

Die Entstehung derselben ist folgende:

$$C_6H_4Cl_4 + NH_3 - NH_4Cl = C_6H_3Cl_3\,;\; 2(C_6H_3Cl_3) + 3NH_3 - 2NH_4Cl = C_{12}H_7Cl_4N.$$

Die Base reagirt stark alkalisch, löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Säuren, fällt daraus durch Alkalien in Flocken, die sich bald zu einer Flüssigkeit vereinigen und zerlegt sich beim Erhitzen in Salzsäure, Salmiak und Kohle.

Das salzsaure Salz, $(C_6H_3Cl_2)_2HN.HCl$, bildet feine weisse Nadeln, die in Alkohol und Wasser leicht löslich sind und mit Platinchlorid ein carmoisinrothes Doppelsalz in kleinen Prismen geben, die leicht in Alkohol und Wasser, schwer in Aether sich lösen und aus $C_{12}H_7Cl_4N.HCl + PtCl_2$ bestehen.

Das *schwefelsaure* Salz ist überaus leicht löslich und unkrystallisirbar.

Das *saure Oxalat*, $C_{12}H_7Cl_4N,C_4H_2O_8$, scheidet sich sofort aus wässriger Lösung aus, krystallisirt aber aus siedendem Weingeist in kleinern Blättchen.

Tetrachlorglycid wird durch Natrium überaus heftig angegriffen und die Einwirkung endet, wenn es nicht mit andern Kohlenwasserstoffen verdünnt wird, mit einer Explosion. Gehörig vorsichtig geleitet gab die Reaction ein Gas, welches in

Brom aufgefangen, eine bei 137—142° destillirende Verbindung von der Formel $C_6H_4Br_2$ lieferte. Wurde das Gas in ammoniakalische Kupferchlorürlösung geleitet, so gab es den bekannten gelben Niederschlag von Allylenkupfer, der mit verdünnter Salzsäure zersetzt, den Kohlenwasserstoff entliess, und dieser in Brom aufgefangen lieferte wieder das Bromür $C_6H_4Br_2$, welches nun bei 130 — 131° siedete und somit als Allylenbibromür sich auswies. Es liess sich dieses Bromür im Dunkeln durch Brom auch in das früher beschriebene Tetrabromür überführen. Kurz, es bewährte sich dieser Kohlenwasserstoff C_6H_4 als durchaus identisch mit Sawitsch's Allylen.

Inzwischen entstand bei dieser Reaction noch ein anderes Gas neben Allylen, welches, nachdem letzteres in Kupferchlorürlösung verdichtet war, in Brom aufgefangen wurde. Getrocknet und gereinigt hatte die Bromverbindung 142° Siedepunkt und die Zusammensetzung $C_6H_6Br_2$. Das nebenher auftretende Gas war also Propylen. Und daraus erklärte sich der höhere Siedepunkt und die nicht genügende Uebereinstimmung der analytischen Zahlen des zuerst analysirten Bromürs, welches durch Auffangen des gesammten bei der Zersetzung entstandenen Gases in Brom erhalten worden.

Das Propylen betrachten die Vf. als secundäres Product, entstanden durch Verbindung des Allylens mit Wasserstoff, aus einer kleinen Menge Feuchtigkeit herrührend. Feuchtes Tetrachlorid liefert gar kein Allylen.

Auch das Dichlorglycid giebt mit Natrium Allylen nebst etwas Propylen.

Die obigen Thatsachen lehren, dass der Rückschluss aus dem Endproducte der Zersetzung isomerer Substanzen auf die Constitution derselben nicht immer richtig ist. Denn das Dichloracetonchlorid ist sehr verschieden von dem isomeren Tetrachlorglycid und doch liefern beide dasselbe Endproduct mit Natrium.

Das Tetrachlorglycid kann als das Chlorid eines 4atomigen Alkokols angesehen werden, aber durch Erhitzen mit Salzen gelang es bis jetzt nicht, eine zusammengesetzte Aetherart darzustellen.

XXXIX.

Ueber Hydantoinsäure und Allantoin.

Ueber diese Abkömmlinge der Harnsäure haben A. Bae yer (Ann. d. Chem. u. Pharm. **136**, 276) und Herzog (d selbst p. 278) Mittheilungen gemacht.

Baeyer bemerkt, dass Rheineck die nahen Beziehunge zwischen der Wirkung des Natriums und des Jodwasserstof bei Entstehung des Glykolurils aus Allantoin (s. dies. Jour **96**, 361) übersehen habe. Indem aus letzterem durch N triumamalgam Glykoluril entsteht

$$N_4C_4O_3H_6 + H_2 = \underbrace{N_4C_4O_2H_6}_{\text{Glykoluril}} + H_2O,$$

bleibt Harnstoff mit dem Hydantoin + Wasser vereinig wenn aber Jodwasserstoff die Spaltung des Allantoins b wirkt, trennen sich die beiden Bestandtheile des Glykoluri von einander

$$N_4C_4O_3H_6 + H_2 = \underbrace{N_2C_3O_2H_4}_{\text{Hydantoin}} + \underbrace{N_2CO H_4}_{\text{Harnstoff}}.$$

Dies beruht einfach darauf, dass Glykoluril durch Säure in Harnstoff und Hydantoin zerfällt

$$N_4C_4O_2H_6 + H_2O = N_2C_3O_2H_4 + N_2COH_4.$$

Das so gewonnene Hydantoin gleicht völlig dem auf a dere Weise dargestellten.

Die beim Erhitzen des Glykolurils mit Barytwasser en stehende Hydantoinsäure ist ganz gleich mit der aus Hyda toin entstehenden, wie nachstehende Untersuchung zeigt.

Das Glykoluril erscheint demnach als ein Glykoly derivat des Dicyandiamidins $N_4C_2OH_6$ und es muss dah das Allantoin analog zusammengesetzt sein, d. h. Oxygl kolyl-Dicyandiamidin

Glykoluril $N_4\begin{cases} C \\ CO \\ C_2H_2O \\ H_4 \end{cases}$ Allantoin $N_4\begin{cases} C \\ CO \\ C_2H(HO)O \\ H_4 \end{cases}$

denn es ist sehr wahrscheinlich, dass das Natrium die Glyc *xylmolekü*le zu Glykolyl reducirt.

G. Herzog stellte die Hydantoinsäure nach Baeyer's Verfahren (s. dies. Journ. **96**, 279) dar, fällte ihr Barytsalz aus der wässerigen Lösung durch Alkohol aus und zersetzte es durch verdünnte Schwefelsäure. Die Hydantoinsäure krystallisirt aus der wässerigen Lösung beim Erkalten in grossen Krystallen, die leicht durch Thierkohle oder mehrmaliges Umkrystallisiren farblos werden. Die Krystalle sind zwei- und eingliederige Combinationen von a:b:c. a:b:c. a:b:∞c. ∞a:b:2c. ∞a:∞b:c mit dem Axenverhältniss a:b:c = 0,662 : 1 : 1,535. Winkel zwischen a und c = 81°. Spaltbar parallel der basischen Endfläche. Die Säure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich, verliert bis 110° kein Wasser und besteht aus $N_2C_3O_3H_6$

	Ber.	Gef.		
N	23,73	23,51	—	—
C	30,5	—	30,37	30,48
H	5,09	—	5,27	5,17
O	40,68	—	—	—

Ihre Salze sind mit Ausnahme des Silbersalzes in Wasser leicht löslich und nur theilweis krystallisirbar.

Das *Kalisalz*, $N_2C_3H_5KO_3$, ist wasserfrei, krystallisirt im Exsiccator undeutlich, unter dem Mikroskop in Rhomboëdern und sechsseitigen Prismen.

Das *Natronsalz*, $N_2C_3H_5NaO_3 + H_2O$, bildet weisse seidenglänzende Nadeln, die bis 130° noch kein Wasser abgeben.

Das *Ammoniaksalz*, $N_2C_3H_5(NH_4)O_3 + H_2O$, krystallisirt in grossen augitartigen Krystallen, die bald matt porzellanartig werden, indem sie Ammoniak verlieren. Das von Rheineck beschriebene Salz konnte der Verfasser nicht erhalten.

Das *Barytsalz* konnte nicht krystallisirt erhalten werden, obgleich das durch Alkohol gefällte Salz krystallinische Beschaffenheit verräth.

Das *Silbersalz* scheidet sich in kleinen Blättchen aus, die sich am Licht leicht schwärzen und schwer löslich sind.

Das *Bleisalz*, $N_2C_3H_5PbO_3 + H_2O$, bildet weisse seidenglänzende Nädelchen, die in starkem Alkohol unlöslich, in Wasser *leicht löslich sind und bei* 120° noch Wasser verlieren.

Das *Kupfersalz* ist eine blaue, das Mangansalz eine weisse gummiartige Masse.

Das *Anilinsalz* schiesst im Exsiccator zu nadelförmigen Krystallen an, die an der Luft leicht Anilin verlieren. Beim Stehen bilden sich zuweilen grosse gelbliche Rhomboëder.

Es ergiebt sich aus Vorstehendem, dass Rheineck's Glykolursäure identisch ist mit der Hydantoinsäure.

XL.

Cyanüre der aromatischen Aldehyde.

In der Absicht, die dem Alanin und dessen Homologen entsprechenden Verbindungen aus der aromatischen Reihe zu gewinnen, behandelten Reinecke und Beilstein (Ann. d. Chem. u. Pharm. **136**, 169) einige sog. Hydramide mit Blausäure und Salzsäure. Indessen die erwarteten Verbindungen bildeten sich nicht, die Reaction war vielmehr eine complicirtere.

Hydrosalicylamid, mit Blausäure und Salzsäure im Wasserbad digerirt, schmolz anfangs zu einem braunen Oele und erstarrte dann. Die mit Wasser und Alkohol gewaschene Masse gab beim Krystallisiren aus viel Alkohol orangegelbe feine verfilzte Nadeln von der Zusammensetzung $C_{22}H_{16}N_2O_3$, welche sehr indifferent und relativ beständig sind, nicht in Wasser und nur wenig in Weingeist sich lösen, durch Kalilauge unter Ammoniakentwickelung, durch Salzsäure und Barytwasser kaum zersetzt werden. Die Verfasser nennen diese Verbindung *gelbes Hydrocyansalid*, weil sie eine dem Hydrocyanaldin Strecker's analoge Constitution hat. Ihre Bildung findet so statt:

$$\underbrace{C_{21}H_{18}N_2O_3}_{\text{Hydrosalicylamid}} + CNH + HCl = \underbrace{C_{22}H_{16}N_2O_3}_{\text{Hydrocyansalid}} + NH_4Cl.$$

Des Hydrocyanaldins Entstehung veranschaulicht man gewöhnlich so:

$$3\,(C_2H_4O.NH_3) + 3CNH + 2HCl = C_9H_{12}N_4 + 2NH_4Cl + 3\,H_2O.$$

Es ist aber auch diese Interpretation möglich, dass sich

zuerst eine dem Hydrosalicylamid entsprechende Verbindung bildet $3\,C_2H_4O + 2NH_3 = C_6H_{12}N_2 + 3\,H_2O$ und diese dann durch Blausäure und Salzsäure in Salmiak und Hydrocyanaldin zerfällt:

$$C_6H_{12}N_2 + 3\,CNH + HCl = C_9H_{12}N_4 + NH_4Cl.$$

Eine sehr bemerkenswerthe Umwandlung in eine isomere Substanz entwickelt das Hydrocyansalid, wenn es mehrere Tage mit Weingeist in einem mit umgekehrten Kühler versehenen Gefäss gekocht wird. Man erhält dann zolllange glänzende braune Nadeln von derselben Zusammensetzung $C_{22}H_{16}N_2O_3$, die weit leichter in Weingeist löslich sind, als das gelbe, und von den Verfassern *braunes Hydrocyansalid* genannt werden.

Hydrobenzamid, mit Salz- und Blausäure erwärmt, wird zum grössten Theil in Bittermandelöl zersetzt, dieses aber enthält beigemischt eine neue Verbindung, welche reichlicher gewonnen wird, wenn man das Hydrobenzamid zuerst mit Alkohol übergiesst und dann Blau- und Salzsäure oder auch nur alkoholische Blausäure zumischt. Es löst sich Alles auf und beim Erkalten scheiden sich kleine farblose körnige Krystalle aus, das *Hydrocyanbenzid.* Die Umsetzung geschieht so:

$$\underbrace{C_{21}H_{18}N_2}_{\text{Hydrobenzamid}} + 2\,CNH + HCl = NH_4Cl + \underbrace{C_{23}H_{17}N_3}_{\text{Hydrocyanbenzid}}.$$

Das Hydrocyanbenzid gleicht in seinen Eigenschaften dem Benzoylazotid und ist vielleicht mit diesem identisch. Es schmilzt, erstarrt glasig, wird durch wässerige Säuren nicht angegriffen, durch alkoholische Salzsäure unter Blausäureentwickelung zersetzt, aus Schwefelkohlenstoff (bei 100° gelöst) scheidet es sich in glänzenden Krystallen aus.

Laurent's und Gebhardt's Formel für das Benzoylazotid stimmt eben so gut für die Zusammensetzung des Hydrocyanbenzids wie für ihre eigene $C_{15}H_{12}N_2$.

	Ber. nach $C_{23}H_{17}N_3$	Ber. nach $C_{15}H_{12}N_2$	Gef. Reinecke und Beilstein	Gef. Laurent
C	82,4	81,8	82,3	81,8
H	5,1	5,4	5,5	5,1
N	*12,5*	*12,8*	13,2	13,1

Wenn das Hydrobenzamid gleich dem Hydrosalicylamid nur mit 1 Aeq. Blausäure sich umsetzen würde, so hätte man eine Verbindung von der Formel $C_{22}H_{16}N_2$ erhalten, welche wahrscheinlich mit Laurent's Azobenzoyl und Limpricht's und Müller's Base (s. dies. Journ. 78, 228) identisch ist, obgleich Laurent sein Azobenzoyl $C_{21}H_{15}N_2$ und Limpricht und Müller ihre Base $C_{34}H_{25}N_3$ formuliren. Denn die Eigenschaften beider Verbindungen stimmen sehr mit einander überein.

Furfuramid mit Alkohol und Blausäure hingestellt, giebt nach längerer Zeit einige schillernde Krystalle, nicht genug zur Analyse.

Anishydramid ähnlich behandelt giebt nur schwer etwas einer weissen Verbindung, die einer vorläufigen Stickstoffbestimmung zufolge aus $C_{26}H_{23}N_3O_3$ bestehen würde, also einer analogen Reaction wie das Hydrocyanbenzid ihre Entstehung verdanken würde.

XLI.

Ueber die Borsäureäther.

Schon im Jahre 1846 erhielt Ebelmen durch Einwirkung verschiedener Alkohole auf Borsäureanhydrid eine Reihe von Aethern, deren Zusammensetzung fast durchgängig der allgemeinen Formel $B_4Ae_2O_7$ (Ae = Alkoholradical) entsprach. H. Schiff und E. Becchi (Compt. rend. t. **61**, p. 697 und t. **62**, p. 397) haben im Verlaufe einer Arbeit über Borsäureäther Gelegenheit gehabt, die Angaben von Ebelmen zu prüfen und sind dabei zu Resultaten gekommen, die von denen des Letzteren abweichen.

Die Wirkung der ächten Alkohole der Reihe $C_nH_{2n+2}O$ auf wasserfreie Borsäure wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\left.\begin{matrix}B\\B\end{matrix}\right\}O_3 + 3\left.\begin{matrix}Ae\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}B\\Ae_3\end{matrix}\right\}O_3 + \left.\begin{matrix}B\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$$

Die nach den Angaben von Rose und Ebelmen schwierig *darzustellenden* Borate mit drei Atomen Alkoholradical

können leicht und in grösserer Menge durch Behandeln von überschüssigem Alkohol mit wasserfreier Borsäure bei 120° erhalten werden, indem man schliesslich den nicht verbrauchten Alkohol von dem gebildeten Borsäureäther durch fractionirte Destillation trennt und die verschiedenen Destillate mit concentrirter Schwefelsäure behandelt. So erhält man zwei Schichten, deren obere aus dem Aether mit etwas Alkohol und Spuren von Schwefelsäure besteht.

Werden diese dreibasischen Borate mit wasserfreier Borsäure erhitzt, so liefern sie einbasische Borate:

$$\left.\begin{matrix} B \\ Ae_3 \end{matrix}\right\}\Theta_3 + \left.\begin{matrix} B \\ B \end{matrix}\right\}\Theta_3 = 3\left.\begin{matrix} B \\ Ae \end{matrix}\right\}\Theta_2.$$

Diese Umwandlung ist vollständig. Wendet man bei der Einwirkung von Borsäure auf die Alkohole einen Ueberschuss der ersteren an, so erhält man ein aus Alkohol und ein- und dreibasischem Borat bestehendes Gemisch, aus dem man den Alkohol und das dreibasische Borat durch Destillation entfernt, bis der Siedepunkt der Flüssigkeit 20—30° über dem des dreibasischen Borates ist. Der Rückstand besteht jetzt aus einbasischem, noch mit Borsäure verunreinigtem Borat, welches man in wasserfreiem Aether löst, der die Borsäure zurücklässt. Alkohol kann man hierzu deshalb nicht anwenden, weil derselbe unter heftiger Reaction die einbasischen Borate in dreibasische umwandeln würde. Durch Behandeln von einbasischen Boraten mit homologen Alkoholen gelang es, Methyläthyl- und Aethylamylborsäureäther darzustellen.

Die einbasischen Borate sind schwere, nicht destillirbare Flüssigkeiten, die sich bei höherer Temperatur in dreibasisches Borat und einbasisches Triborat zerlegen nach der Gleichung:

$$4\left.\begin{matrix} Ae \\ B \end{matrix}\right\}\Theta_2 = \left.\begin{matrix} B \\ Ae_3 \end{matrix}\right\}\Theta_3 + \left.\begin{matrix} B_3 \\ Ae \end{matrix}\right\}\Theta_5.$$

Bei 250—290° ist diese Zersetzung bei den Methyl- und Aethylverbindungen vollständig. Ebelmen, der nur bis 200° erhitzte, untersuchte Gemische von einbasischen Boraten und Triboraten.

Die Triborate sind glasartige Substanzen, die sich in

sehr hoher Temperatur unter Zurücklassung von Borsäureanhydrid zersetzen. Mit Alkoholen liefern sie dreibasische und gemischte Aether.

Die nicht gesättigten Borsäureäther verbinden sich weder mit Aethyloxyd noch mit Jodwasserstoffäthern. Die letztere Reaction hätte vielleicht Borsäureäthylhydrüre liefern können, wie sie sich, allerdings nur langsam, durch Einwirkung des Borfluorürs und -chlorürs auf die dreibasischen Aether zu bilden scheinen.

Wie aus dem Vorstehenden hervorgeht, bilden die unteren Glieder der Alkoholreihe $\mathrm{C_nH_{2n+2}O}$ mit Borsäure drei Aether nach den allgemeinen Formeln $\mathrm{BAeO_2}$, $\mathrm{BAe_3O_3}$ und $\mathrm{B_3AeO_5}$, während die höheren Glieder derselben Reihe keine Verbindungen geben.

Erhitzt man Cetylalkohol mit wasserfreier Borsäure, so bildet sich der Borsäure-Cetyläther nach der Gleichung:

$$\mathrm{B_2O_3 + 2C_{16}H_{34}O = 2B(C_{16}H_{33})O_2 + H_2O.}$$

Man trennt ihn durch wasserfreien Aether von der überschüssigen Borsäure. Er schmilzt bei 58° und erstarrt zu einer weissen krystallinischen Masse, die an der Luft wenig veränderlich ist und sich nur schwierig durch kaltes Wasser zersetzt. Eine andere Verbindung scheint der Cetylalkohol mit Borsäure nicht bilden zu können.

Ebenso erhält man mit dem Glycerin nur einen Aether, $\mathrm{B(C_3H_5)O_3}$, nach der Gleichung:

$$\mathrm{B_2O_3 + 2C_3H_8O_3 = 2B(C_3H_5)O_3 + 3H_2O.}$$

Der Borsäure-Glycerinäther bildet eine gelbe glasige, sehr hygroskopische Masse, welche sich leicht mit warmem Wasser zersetzt, von Alkohol aber selbst bei 100° nicht zersetzt wird. Dieser Aether schmilzt nur langsam und ist bei 170° noch sehr fest.

Diese beiden Aether können direct im reinen Zustande erhalten werden, weil sich die Reaction auf die Bildung dieses einen Productes beschränkt. Nicht so ist es mit dem Phenylalkohol. Die primäre Reaction ist zwar der obigen ähnlich, indem sich ein Borsäure-Phenyläther bildet nach der Gleichung: $\mathrm{B_2O_3 + C_6H_6O = B(C_6H_5)O_2 + BHO_2}$; es ist *aber unmöglich*, denselben auf diese Weise rein zu erhalten.

In höherer Temperatur vereinigt sich nämlich dieser Aether direct mit einem Molekül wasserfreier Borsäure, indem er Borsäurehydrat zersetzt und ein Triborat bildet nach der Gleichung:

$$2B(C_6H_5)O_2 + 2BHO_2 + B_2O_3 = 2B_3(C_6H_5)O_5 + H_2O.$$

Dieser dreifach Borsäure-Phenyläther ist eine glasige geruchlose, bernsteingelbe Masse, welche an der Luft wenig veränderlich ist. Sie giebt das Material ab zur Darstellung des Monoborsäure-Phenyläthers in grösserer Reinheit. Eine alkoholische Lösung des Triborats zersetzt sich nämlich bei anhaltendem Kochen nach der Gleichung:

$$B_3(C_6H_5)O_5 + 3C_2H_6O = B(C_6H_5)O_2 + B(C_2H_5)_3O_3 + BH_5O_3.$$

Man destillirt den Triäthylborsäureäther ab, wobei der einfach Borsäure-Phenyläther, der bis 250° ohne merkliche Zersetzung erhitzt werden kann, zurückbleibt. Er bildet bei 30° eine zähe, bei 0° eine feste Masse, die schwach nach Phenylalkohol riecht. Ueber 300° zersetzt er sich in dreifach Borsäure-Phenyläther und in zweifach Borsäure-Tetraphenyläther:

$$5B(C_6H_5)O_2 = B_2(C_6H_5)_4O_5 + B_3(C_6H_5)O_5.$$

Gleichzeitig bildet sich eine kleine Menge einer schweren Flüssigkeit, die stark nach Geranium riecht und zwischen 250—300° siedet. Sie ist Phenyläther, entstanden nach der Gleichung:

$$3B(C_6H_5)O_2 = B_3(C_6H_5)O_5 + (C_6H_5)_2O.$$

Der zweifach Borsäure-Tetraphenyläther ist eine goldgelbe Flüssigkeit, welche bei 0° das spec. Gew. 1,13 hat und unter schwacher Zersetzung etwas über den Siedepunkt des Quecksilbers destillirt.

Die Eigenschaft des Cetyl-, Glycerin- und Phenylalkohols, bei der primären Reaction Borsäureäther mit einem Atom Alkoholradical zu bilden, hängt unzweifelhaft von der Temperatur ab, bei welcher die Reaction stattfindet. Die Temperatur ist zu hoch, um die Bildung des Hydrats BH_3O_3 zu erlauben, sie gestattet aber die Existenz des Hydrats BHO_2, wozu die Zersetzung von nur einem Aeq. Alkohol nöthig ist.

Endlich verdient noch bemerkt zu werden, dass der Cetyl-, Glycerin- und Phenyl-Alkohol Borsäureäther unter di-

recter Elimination von flüssigem Wasser bilden können, während bei Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol, bei denen in primärer Reaction Aether mit 3 Alkoholradicalen entstehen, Wasser nur in Form von Borsäurehydrat ausgeschieden wird.

XLII.

Ueber die Bromderivate des Benzols und seiner Homologen.

Von

A. Riche und P. Bérard.

(Compt. rend. t. 59, p. 141.)

Benzol. Ausser den drei bekannten Bromderivaten des Benzols existirt auch noch ein viertes, das Tetrabrombenzol, $C_{12}H_2Br_4$. Man stellt es auf folgende Weise dar. In einem Ballon mit sehr langem Hals wird Benzol mit Brom in der Siedehitze behandelt und das entstandene krystallinische Dibrombenzol mit sehr grossem Ueberschuss von Brom in verschlossenen Röhren bis 150° erhitzt. Es entweicht Bromwasserstoffsäure und die Wände der Röhre bedecken sich mit kleinen Krystallen, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol von dem nicht angegriffenen Dibrombenzol vollständig getrennt werden können, weil letzteres ziemlich löslich in Alkohol ist.

Das Tetrabrombenzol bildet seideglänzende, sehr schöne leichte Krystalle, welche bei 160° schmelzen und einen flockigen Anflug geben. Mit kochender rauchender Salpetersäure liefert derselbe eine krystallinische Verbindung von der Formel $C_{12}H(NO_4)Br_4$. Monobrombenzol giebt bekanntlich mit Salpetersäure die Verbindung $C_{12}H_4(NO_4)Br$, welche mit reducirenden Mitteln Bromanilin liefert, das die Vf. im krystallisirten Zustand erhalten haben. Das Dibrombenzol giebt mit Salpetersäure $C_{12}H_3(NO_4)Br_2$ und dieses liefert mit alkoholischer Schwefelammoniumlösung eine Base, die alle Eigenschaften des Dibromanilin zeigt.

Es ist bekannt, dass sich Benzol und Brom unter dem *Einfluss des Sonnenlichtes* zu Benzoltribromür, $C_{12}H_6Br_3$, ver-

binden und dass letzteres mit alkoholischer Kalilösung Tribrombenzol, $C_{12}H_3Br_3$, liefert, welches die Vf. ebenso wie Laurent, als krystallinische Verbindung erhalten haben, während sie nach Mitscherlich ein riechendes Oel sein soll.

Xylol. Das Brom wirkt lebhaft auf Xylol ein; die bromhaltigen Producte zersetzen sich aber bei der Destillation. Ein nach mehrtägiger Einwirkung von Brom auf Xylol entstandenes Product gab nach dem Waschen mit Kalilösung und Behandlung mit Salpetersäure eine krystallisirte Verbindung von der Formel $C_{16}H_6(NO_4)Br_3$.

Cumol gab mit 6 Aeq. Brom im Wasserbade gelinde erwärmt, dann abgekühlt Krystalle von der Formel $C_{18}H_9Br_3$; mit 4 Aeq. Brom sich mehrere Tage selbst überlassen, bis fast vollständige Entfärbung eingetreten ist, liefert es eine Flüssigkeit, die sich mit rauchender Salpetersäure stark erhitzt und Krystalle einer Verbindung $C_{18}H_8(NO_4)Br_2$ giebt. Diese Nitroverbindung giebt mit alkoholischer Ammoniaklösung einen Körper, der sich in kochender Salzsäure löst, sich beim Erkalten aber fast vollständig wieder daraus abscheidet.

Cymol. Das aus Campher und Chlorzink bereitete Cymol wird sehr leicht von Brom angegriffen und giebt, wenn ungefähr 4 Aeq. Brom eingewirkt haben, Krystalle der Verbindung $C_{20}H_{12}Br_2$.

Das aus Cuminalkohol und Kali bereitete Cymol gab das Dibromür nicht, wohl aber mit mehr Brom eine sehr kleine Menge des krystallisirten höher bromirten Products, dessen Formel nicht festgestellt werden konnte.

XLIII.

Notizen.

1) Anwendung von Nitroprussidnatrium zur Erkennung von Schwefelalkalien in Mineralwässern.

Es wird bekanntlich von einigen Chemikern angenommen, dass in *den kalkhaltigen* Schwefelwässern Schwefelcal-

cium, ja selbst Schwefelmagnesium vorhanden sei. Da nun das Schwefelcalcium so leicht nicht nur von Kohlensäure, sondern auch von Wasser selbst verändert wird, so untersuchte A. Béchamp (Compt. rend. t. 62, p. 1087), ob in einer sehr verdünnten Lösung diese Verbindung von Schwefel und Calcium noch in der Form von Sulfür vorhanden ist, oder ob sich dieselbe mit viel Wasser nach folgender Gleichung zersetzt habe:

$$SCa + 2HO = CaO,HO + HS.$$

Nun ist bekannt, dass 1) alkalische Sulfüre mit Nitroprussidnatrium eine schöne purpurrothe Färbung geben, 2) dass Schwefelwasserstoffwasser die Nitroprussidverbindung nicht färbt und 3) dass im zweiten Fall die Färbung sofort hervortritt, wenn man dem Schwefelwasserstoffwasser etwas Kali oder Natron zusetzt.

Der Vf. versetzte nun die kalte, concentrirte Lösung von Schwefelcalcium (durch Reduction von schwefelsaurem Kalk erhalten) mit Nitroprussidnatrium und erhielt augenblicklich die charakteristische Färbung. Als aber durch eingeleitete Kohlensäure der Kalk gesättigt worden war, gab die Lösung diese Färbung nicht mehr, dagegen trat nach einigen Secunden eine blaue Färbung ein. Als ferner zu 1 Vol. Schwefelcalciumlösung 2—3 Vol. destillirtes Wasser zugesetzt und die Mischung getheilt wurde, gab der eine Theil, mit Nitroprussidnatriumlösung versetzt, die Färbung nicht mehr, sie entstand aber im andern Theil sogleich, als zuvor ein Tropfen Kali zugesetzt worden war. Dieser Versuch zeigt deutlich, dass bei Gegenwart von viel Wasser die in obiger Gleichung angedeutete Zersetzung stattfindet.

Ein Mineralwasser, welches Bicarbonate enthält und also keine concentrirte Lösung von Schwefelcalcium sein kann, würde nicht Schwefelcalcium, sondern nur freien Schwefelwasserstoff enthalten. Ein solches ist z. B. das Schwefelwasser von Fumades im Arrondissement Alais. Versetzt man dasselbe mit verdünnter Nitroprussidnatriumlösung, so wird es nach einiger Zeit blau durch Einwirkung des kohlensauren Kalks, denn zertheilt man z. B. in Schwefelwasserstoffwasser kohlensauren Kalk oder kohlensaure Magnesia und fügt

Nitroprussidnatrium zu, so kommt nach einiger Zeit die
e oder blaue Färbung zum Vorschein. Es scheinen
ch die kohlensauren Erden prädisponirend für die Ver-
ig des Nitroprussiats mit dem Schwefelwasserstoff zu
n. Ein Schwefelwasser, welches diese blaue Färbung
wird augenblicklich purpurroth gefärbt, wenn man
Kali zusetzt, trotz der Fällung von kohlensaurem Kalk
die Kohlensäure des Kalis.

---

lyse des Schwefelwassers von Fumades (source Thérèse).

ei Fumades im Arrondissement Alais entspringen zahl-
Schwefelquellen, von welchen A. Béchamp (Compt.
. 62, p. 1088) die Theresienquelle analysirt hat. Sie
in 24 Stunden 240,000 Liter Wasser von 14°, das stark
Schwefelwasserstoff riecht, durch aufsteigende Gas-
in Bewegung erhalten wird und bei 15° das spec. Gew.
5 hat.

000 C.C. des Wassers enthalten in Grm.:

HS	0,0415
CO_2	0,3332
SiO_3	0,0337
SO_3	1,3233
S_2O_2	0,0095
Cl	0,0045
KO	0,0010
NaO	0,0156
NH_3	Spur
CaO	0,8944
MgO	0,1552
FeO	0,0006
MnO	Spur
Al_2O_3	0,0052
Be_2O_3	Spur
CuO	Spur
Bitumin. organ. Sbst.	Spur
N	13 C.C.

er Schwefelwasserstoff ist frei im Wasser vorhanden,
as Verhalten des Wassers gegen Nitroprussidnatrium
d nach Zusatz von Kali zeigt.

ie *unterschweflige Säure* präexistirt in dem Wasser,

denn wenn man dasselbe kochend eindampft und die ausgeschiedenen Salze entfernt, so giebt die rückständige Mutterlauge mit Salpetersäure Entwickelung von schwefliger Säure und Ausscheidung von Schwefel und letzterer in Schwefelsäure umgewandelt, giebt die für S_2O_2 berechnete Menge BaO,SO_3.

Das Chlor muss im concentrirten angesäuerten Wasser bestimmt werden; der Silberniederschlag wird aber dennoch schwarz durch AgS (aus dem AgO,S_2O_2 stammend) und muss deshalb zur Abscheidung des AgCl besonders behandelt werden.

Auf die Gegenwart der Beryllerde wurde der Vf. durch die Beobachtung geführt, dass die Thonerde erst nach Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak bei Glühen mit Kobaltlösung die charakteristische blaue Färbung annahm; die abgeschiedene Beryllerde färbte sich damit grau.

Die Quelle Augustine enthält in 1000 C.C. 0,0974 Grm. und die Quelle Étienne 0,0751 Grm. HS, dagegen enthalten beide mehr CO_2 als die erste Quelle.

---

3) Mineralwasser von Vergèze und Gase der Quelle „des Bouillants".

Zwischen Nîmes und Montpellier (Departement du Gard) nahe an der Eisenbahnstation Vergèze treten zwei Quellen zu Tage, die eine wird Dulimbertquelle, die andere des Bouillants genannt. Aus letzterer entweichen viel Gase in grossen Blasen, so dass das Wasser der eine ganze Hektare einnehmenden Wasserfläche in scheinbarem Sieden ist. Die Quelle des Bouillants war schon den Römern bekannt, wie dabei aufgefundene römische Alterthümer beweisen.

A. Béchamp (Compt. rend. t. 62, p. 1034) fand in einem Liter Wasser der Dulimbertquelle, welches bituminös und säuerlich schmeckt, 16—17° warm ist und das spec. Gew. 1,00139 hat:

	Grm.
CO_2	2,29090
SO_3	0,04371
SiO_3	0,02233
Cl	0,01761
KO	0,00178
NaO	0,01600

	Grm.
CaO	0,52216
MgO	0,01477
Mn_2O_3	Spur
Fe_2O_3	0,00292
Al_2O_3	0,00106
CuO	8,00003
As	Spur in 25 Liter bestimmbar
Organ. Sbst. . . .	0,00363
N	3,7 C.C.
O	0,9 C.C.

Weder BO_3, noch PO_5, BaO, NO_5 und Jod konnten durch ie genauesten Versuche in diesem Wasser nachgewiesen erden.

Das im Wasser der Quelle des Bouillants gelöste, erst im Kochen entweichende Gas beträgt 7,81 C.C. pro Liter Wasser und besteht aus 69,9 C.C. N und 30,1 C.C. O, hat also ie Zusammensetzung der im Wasser gelösten Luft.

Das freiwillig sich entwickelnde Gas wurde einmal des bends gesammelt. 1000 C.C. bei 0° und 760 Mm. beanden aus:

982,75 CO_2
13,74 N
3,51 O
1000,00

Das Mittags gesammelte Gas bestand aus:

977,44 CO_2
18,54 N
4,02 O
1000,00

---

4) Naphtenalkohol.

Diesen bisher unbekannten viersäurigen Alkohol hat . R. Neuhoff (Ann. d. Chem. u. Pharm. **136**, 342) aus dem phtalin in folgender Weise erhalten:

In einer ziemlich concentrirten Lösung von unterchloriger ure wurde fein zerriebenes Naphtalin unter öfterm Umtütteln eine Zeit lang digerirt und hierbei das durch Aether ziehbare *Naphtendichlorhydrin*, $C_{10}H_8\begin{cases}O_2\\H_2\\Cl_2\end{cases}$, als hellgelber,

deutlich krystallisirender Körper erhalten, in Wasser nur wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, an der Luft sich schnell bräunend.

Durch Behandlung des in Alkohol und Wasser gelösten Naphtendichlorhydrins mit Kali gewinnt man durch Extraction mit Aether den Alkohol, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_8\\H_4\end{matrix}\right\}O_4$, in wohl ausgebildeten Prismen, die an der Luft sehr schnell braun werden, leicht schmelzen, in Wasser fast nicht, in Alkohol und Aether leicht sich lösen und nicht unzersetzt destillirbar sind.

Die viersäurige Natur dieses Alkohols fand der Vf. in der Bleiverbindung $\left.\begin{matrix}C_{10}H_8\\Pb_4\end{matrix}\right\}O_4$ ans Licht tretend, während andere Metallverbindungen äusserst schwer rein zu gewinnen waren.

Mit Schwefelsäure liefert er eine Aethersäure, deren Kalksalz $\left.\begin{matrix}C_{10}H_8\,.\,H_2Ca_2\\(SO_2)_2\end{matrix}\right\}O_6$ büschelförmig vereinte Prismen bildet.

Mit Salpetersäure verwandelt er sich in eine gelbliche krystallisirbare Säure, die in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich und die Zusammensetzung $C_{10}H_8O_6$ besitzt. Der Vf. nennt sie *Naphtoxalsäure*, weil sie sich zu ihrem Naphtenalkohol verhält wie die Oxalsäure zu ihrem Aethylenalkohol. Die Säure sublimirt über 100° in schönen glänzenden monoklinischen Prismen.

Ihr Ammoniak- und Baryt-Salz sind leicht löslich und krystallisirbar.

Das Silbersalz, $\left.\begin{matrix}C_{10}H_4O_2\\H_2Ag_2\end{matrix}\right\}O_4$, ist amorph, gelb und leicht in Salpetersäure oder Ammoniak löslich.

Bei der Erwärmung von Naphtenalkohol oder dessen Dichlorhydrin mit Jodwasserstoffsäure bildet sich ein dünnflüssiges Oel, welches eine Lösung von Naphtalin in einem anderen Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich Cymol, ist.

XLIV.

Synthetische Untersuchungen über die Aether.

Von

E. Frankland und B. F. Duppa.

(Compt. rend. t. 60, p. 853.)

Lässt man auf Essigäther nacheinander Natrium und Jodmethyl einwirken, so sind die Hauptproducte der Reaction zwei ätherische Flüssigkeiten:

$$\left.\begin{matrix} \overset{\text{II}}{\text{C}}\text{O} \\ \text{C}_4\text{H}_7 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}\right\}\text{O}_2 \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix} \overset{\text{II}}{\text{C}}\text{O} \\ \text{C}_5\text{H}_9 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}\right\}\text{O}_2.$$

Beide Verbindungen werden selbst in der Kälte durch Barytwasser zersetzt, unter Bildung von kohlensaurem Baryt, Alkohol und zwei neuen ätherischen Producten:

$$\left.\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_7 \\ \text{H} \end{matrix}\right\}\text{O} \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix} \text{C}_5\text{H}_9 \\ \text{H} \end{matrix}\right\}\text{O}.$$

Aehnliche Resultate erhielten wir bei Anwendung von Jodäthyl statt des Jodmethyls*). Folgendes sind die Hauptresultate dieser Untersuchung.

Synthese des Buttersäureäthers. Erhitzt man Essigäther mit Natrium gelinde, so löst sich letzteres unter Wasserstoffentwickelung langsam auf. Beim Abkühlen wird die Masse krystallinisch und erhitzt sich, wenn man sie mit Jodäthyl mischt, unter Abscheidung von viel Jodnatrium. Man muss aber dennoch einige Stunden auf 100° erhitzen, um die Reaction zu vollenden. Destillirt man das Rohproduct nun mit Wasser, so geht eine auf dem mit überdestillirten Wasser schwimmende ätherische Flüssigkeit über. Dieselbe beginnt nach dem Trocknen durch Chlorcalcium bei 40° zu sieden und liefert bei dieser Temperatur viel Aethyloxyd, zwischen 70 und 80° gehen geringe Mengen Essigäther über, welche der Reaction entgangen sind, dann steigt das Thermometer

*) Dieselbe Reaction ist, wie wir aus dem Jahresbericht üb. d. Fortschr. d. Chemie 1863 ersehen, schon von Geuther studirt worden.

bis 250°. Die bis dahin übergehenden Producte liefern bei Rectificationen namentlich zwei Flüssigkeiten in grosser Menge, von denen die eine zwischen 118 und 122°, die andere zwischen 150 und 157° destillirt. Behandelt man dieselben mehrere Stunden mit siedendem Barytwasser, so werden ihre Siedepunkte constant und liegen dann bei 119 und 151°.

Die erste Flüssigkeit hat die Formel des Buttersäureäthers $\overline{C}\left\{\begin{array}{l}\overline{C}_3H_7\\ \overline{O}\\ \overline{O}\overline{C}_2H_5\end{array}\right.$. Der Siedepunkt ist derselbe wie der des gewöhnlichen Buttersäureäthers; Dampfdichte gef. 3,96, ber. 4,04; spec. Gew. bei 0° 0,8942, das des Buttersäureäthers 0,9019 bei 0°. Dagegen ist der Geruch unseres Aethers in feiner Zertheilung nicht ganz ähnlich dem des unter dem Namen Ananasöl bekannten Aether und erinnert fast mehr an den Geruch des Valeriansäureäthers, selbst als wir den Aether aus dem Barytsalz regenerirten.

Die Entstehung des Buttersäureäthers erklärt sich durch folgende Gleichungen:

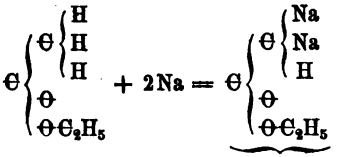
$$2\overline{C}\left\{\begin{array}{l}\overline{C}\left\{\begin{array}{l}H\\H\\H\end{array}\right.\\ \overline{O}\\ \overline{O}\overline{C}_2H\end{array}\right. + 2Na = 2\overline{C}\left\{\begin{array}{l}\overline{C}\left\{\begin{array}{l}Na\\H\\H\end{array}\right.\\ \overline{O}\\ \overline{O}\overline{C}_2H_5\end{array}\right. + H_2$$

Essigäther — Natriumessigäther

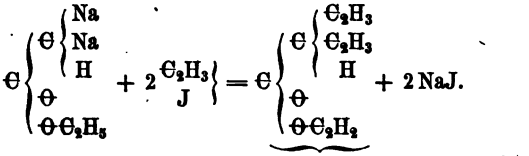
$$\overline{C}\left\{\begin{array}{l}\overline{C}\left\{\begin{array}{l}Na\\H\\H\end{array}\right.\\ \overline{O}\\ \overline{O}\overline{C}_2H_5\end{array}\right. + \begin{array}{l}\overline{C}_2H_5\\ J\end{array}\Big\} = \overline{C}\left\{\begin{array}{l}\overline{C}\left\{\begin{array}{l}\overline{C}_2H_5\\H\\H\end{array}\right.\\ \overline{O}\\ \overline{O}\overline{C}_2H_5\end{array}\right. + NaJ.$$

Buttersäure- oder Aethylessigsäureäther

Eine Säure von der Zusammensetzung der Buttersäure muss auch entstehen durch Ersetzung von 2 At. H in dem Methyl des Essigsäureäthers durch 2 At. Methyl. Wir haben dieselbe auch erhalten durch Ersetzung von 2 At. H durch Na und nachherige Einwirkung von Jodmethyl auf das neue *Product*:

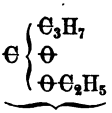


Zweifach-Natrium-Essigsäureäther

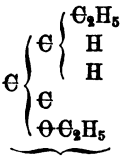


Buttersäure- oder Dimethylessigsäureäther

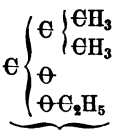
Es kann also eine Säure von der Zusammensetzung der Buttersäure auf drei verschiedene Weisen gewonnen werden. 1) Durch Einführung von Propyl in Kohlensäure; 2) durch Substitution von Aethyl an Stelle von Wasserstoff in der Essigsäure und 3) durch Substitution von Methyl an Stelle von H in Essigsäureäther. Die Aether der auf diese drei Arten erhaltenen Säuren hätten demnach folgende Formeln:



Propylkohlensäureäther



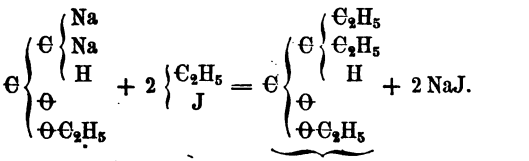
Aethylessigsäureäther



Dimethylessigsäureäther

Ob diese drei Aether identisch oder nur isomer sind, müssen wir bald entscheiden zu können.

Synthese der Caproylsäure. Durch den Dimethylessigsäureäther muss man zur Diäthylessigsäure oder Caproylsäure gelangen können. In der That giebt Jodäthyl mit dem Zweifach-Natrium-Essigsäureäther sehr leicht Caproylsäureäther:



Caproylsäure- oder Diäthylessigsäureäther

Dieser Aether siedet bei 151°, der Caproylsäureäther bei 120° nach Lerch, bei 162° nach Fehling, so dass sich hiernach über die Identität beider Körper nichts sagen lässt. Die Dichte unseres Aethers ist 0,8822 bei 0°, die des Caproyläthers 0,882 bei 18° nach Fehling. Die Dampfdichte fanden wir 5,00, die berechnete ist 4,98. Die Analyse gab Zahlen, welche mit der Zusammensetzung des Caproyläthers übereinstimmten. Das Silbersalz der Diäthylessigsäure unterscheidet sich von dem der Caproylsäure, die aus Cyanamyl dargestellt worden war, durch grössere Löslichkeit in Wasser und baumförmige Krystallisation, während das caproylsaure Silber sehr dünne breite Blättchen bildet und fast unlöslich in Wasser ist.

Diese Methode ist jedenfalls auch auf viele andere Körper anwendbar und würde zu verschiedenen homologen Reihen führen.

XLV.

Ueber einen Aether der Wolframsäure.

Von

Richard L. Maly.

(Sitzungsber. d. Wien. Akad. Bd. 53*).)

Es ist ein ausgebreitetes Bestreben der Chemiker in neuerer Zeit, die Elemente in ihrer inneren Natur entsprechendere Gruppen zu bringen. Die Grundlage hiezu geben die Analogien in den Typen ihrer Verbindungen, oder sofern diese abhängig sind von der Quantivalenz der Atome, der äquivalente Werth dieser selbst. Aber nur dann kann dies erreicht werden, wenn die Atomgrössen selbst unzweifelhaft festgestellt sind.

Das Atomgewicht des Wolframs ist durch genaue Versuche von Schneider, Marchand und Dumas nach Reductionen der Wolframsäure zu 92,00 bis 92,06 gefunden worden unter der Annahme, dass die Wolframsäure WoO_3 ist. Das Studium der specifischen Wärme verlangt diese Zahl zu ver-

*) Eine vorläufige Notiz über diese Verbindung wurde Bd. 97, p. 255 *dies.* Journ. gegeben.

doppeln (184,1), weil nur dann das Product in die specifische Wärme des Wolframs innerhalb der gewöhnlichen die Atomwärmen darstellenden Zahlen fällt.

Mittelst dieses Atomgewichtes deuten sich die beiden anderen Oxyde des Wolframs, die Chloride und Sulfide in einfacher Weise. Nicht so geht es mit den Salzen der Wolframsäure, diese stellen unter Annahme des vorbezeichneten oder verdoppelten Symbols für die Wolframsäure oft die auffallendsten Verbindungsverhältnisse dar; man kommt nach den analytischen Daten auf Salze, die sich durchaus nicht einer einfachen Symbolik fügen. Laurent fand sich dadurch veranlasst, nicht nur zwei, sondern fünf verschiedene Modificationen der Wolframsäure mit wechselnder Sättigungscapacität aufzustellen.

Persoz sucht sich in seiner Arbeit*) dadurch zu helfen, dass er dem Wolfram ein anderes höheres Atomgewicht $\text{W}o = 153{,}28$ beilegt, welches aus sorgfältigen Analysen der Ammonsalze der Wolframsäure, in welchen er das Verhältniss des Sauerstoffes in der Säure zu dem in der Basis wie 5:1 und wie 10:1 fand, abgeleitet wurde. Die Wolframsäure wird darnach $\text{W}oO_5$, die Chloride $\text{W}oCl_3$ und $\text{W}oCl_5$ etc. und die Salze:

1. $\text{W}oO_5, MH\Theta + n\,aq$
2. $\text{W}o_2O_{10}, MH\Theta + n\,aq$

von denen die erste Formel für die gewöhnlichen, die zweite für die metawolframsauren Salze (die Salze der löslichen Wolframsäure) gilt.

Es ist factisch, dass in diese Schablonen die von Persoz analysirten Salze, und manche andere sehr gut hineinpassen, allein mir scheint deshalb eine Abänderung des Atomgewichtes weder nöthig noch ungewagt. Das Verhältniss von Wolfram und Sauerstoff in der Wolframsäure steht unabänderlich fest, denken wir uns also das Atomgewicht des Wolframs $\text{W}o = 153{,}28$ d. i. $^5/_3$ mal so gross als es sonst genommen wird, so wird auch der Sauerstoffgehalt in der Formel $^5/_3$ mal so gross, und wir haben statt:

*) Étude sur les tungstates et sur l'équivalent du tungstène: Annal. de chim. et de phys. S. 4, Tom. I, p. 93. (Vgl. dies. Journ. **91**, 507 u. **92**, 500.)

$$WoO_3 \text{ dann } Wo\tfrac{5}{3}O\tfrac{15}{3} = WoO_5,$$

diess ist aber nichts als ein Polymeres der Wolframsäure, wir dürfen es nur mit 3 multipliciren, um eine Formel zu bekommen, in der kein Bruchtheil von Wo = 92 mehr vorkommt:

$$3WoO_5 = 5WoO_3.$$

Ich dachte, eine Untersuchung der Eigenschaften des Wolframsäureäthers könnte einigen Aufschluss geben. Bekanntlich ist die Darstellung eines solchen Aethers bis jetzt nicht gelungen, weder durch Erhitzen von ätherschwefelsauren Salzen mit Wolframsäure-Verbindungen, noch durch die Versuche von Gössmann*), welcher Jodäthyl auf wolframsaures Silber einwirken liess.

Es gelingt, einen solchen Aether zu erhalten, durch Einwirkung von Alkohol auf das schöne zinnoberrothe in flimmernden Nadeln sublimirbare chlorreichere Oxychlorid $WoCl_2O$ (oder $\begin{matrix}Wo\\Wo\end{matrix}Cl_4\Theta$)**). Bringt man dieses in starken Alkohol, und schüttelt, so löst es sich im ersten Momente vollständig klar auf, nach kurzem erfolgt aber eine Trübung, die sich fort zunehmend zu einem reichlichen weissen flockigen Niederschlag entwickelt. Eine grössere Menge des Oxychlorids wurde auf diese Weise zersetzt, nach 24 Stunden der Niederschlag abfiltrirt und mit Alkohol bis zum Verschwinden der sauren Reaction im Filtrate gewaschen. Nach dem Trocknen an der Luft und über Schwefelsäure war der Niederschlag zu einer harten spröden, glasglänzenden Masse eingetrocknet.

Eigenschaften. In Wasser, Alkohol und Aether nicht löslich. Am Platinblech erhitzt, zersetzt sich der Körper, russende Flämmchen blitzen auf, die Masse färbt sich schwarz, und lässt nach weiterem Glühen citrongelbe Wolframsäure zurück.

Zur *Analyse* wurde der Körper längere Zeit über Schwefelsäure stehen gelassen.

1. 0,6720 Grm. gaben 0,5763 Grm. Wolframsäure.
2. 1,0920 Grm. gaben 0,200 Grm. $C\Theta_2$ und 0,1605 Grm. $H_2\Theta$

*) Ann. d. Chem. **101**, p. 218.

) Ueber dessen Darstellung: V. Forcher, Sitzungsberichte d. *Wien. Akad.* **44, p. 168.

Diess giebt in hundert Theilen:

Wolframsäure .	85,76
Kohlenstoff . .	5,00
Wasserstoff . .	1,64

Diese Zusammensetzung stimmt ganz gut mit Persoz's obiger allgemeiner Formel für die metawolframsauren Salze, wenn für H das Radical C_2H_5 eingesetzt wird, wir haben dann einen Metawolframsäure-Aether: $Wo_2O_5\left\{\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}\right.O + H_2O$, welcher verlangt:

Wolframsäure .	85,80
Kohlenstoff . .	5,30
Wasserstoff . .	1,77

Es war mir nicht gelungen zu untersuchen, ob in dem Aether die lösliche Modification der Wolframsäure enthalten ist; durch verdünnte heisse Kalilösung zersetzt er sich zwar sehr leicht unter Bildung eines löslichen Salzes, allein diese Lösung enthielt schon die fällbare Wolframsäure, wie ja immer durch Einwirkung von Alkalien die lösliche Modification in die unlösliche übergeht.

Die Eigenschaften des Aethers erklären, dass bei den beiden vor mir versuchten Methoden kein Resultat erhalten wurde, denn die eine setzt die Flüssigkeit des Aethers, die andere dessen Mischbarkeit mit Jodäthyl voraus, und der Mangel der ersteren Eigenschaft hinderte auch die von mir angestrebte Molekularfeststellung für den Körper.

XLVI.

Ueber schwefelhaltige Radicale.

Von

Aug. Cahours.

(Compt. rend. t. **60**, p. 1147.)

Wenn man 1 Vol. Aethylenbromür mit 2 Vol. Methylsulfür in verschlossener Röhre auf 100° erhitzt, so setzen sich bald kleine weisse Krystalle an den Wänden ab und schliesslich erstarrt der ganze Röhreninhalt. Man löst denselben in

kaltem Wasser, wobei sich der Ueberschuss der reagirenden Körper als ölige Masse ausscheidet, verdampft die wässerige Lösung im Vacuo und erhält sehr gut ausgebildete Krystalle von der Formel $C_{12}H_{16}Br_2S_4 = \left.\begin{matrix}C_2H_3\\ \|\\ C_4H_4\\ Br_2\end{matrix}\right\}S_4$.

Diese Verbindung entsteht ähnlich wie das Triäthylsulfinjodür durch einfache Addition der reagirenden Körper:

$$2\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\ C_2H_3\end{matrix}\right\}S_2 + C_4H_4Br_2 = C_{12}H_{16}Br_2S_4.$$

Der Körper ist zerfliesslich, löst sich in warmem Wasser in jedem Verhältniss, in starkem Alkohol weniger leicht und in Aether gar nicht. Die wässerige Lösung giebt mit Silbersalzen einen voluminösen Niederschlag von Bromsilber und das Filtrat liefert bei starkem Eindampfen zerfliessliche kleine Krystalle. Frisch gefälltes Silberoxyd mit der wässerigen Lösung der bromhaltigen Verbindung geschüttelt giebt Bromsilber und eine stark alkalische Flüssigkeit, welche das Filter zerstört und die Haut wie Kalilauge angreift. Ihre Zusammensetzung ist $\left.\begin{matrix}(C_2H_3)_4\\ \|\\ (C_4H_4)\\ O_2\end{matrix}\right\}S_4$. Mit Salzsäure neutralisirt giebt sie ein zerfliessliches Chlorür, das mit Platinchlorid schön orangefarbene Krystalle liefert: $\left.\begin{matrix}(C_2H_3)_4\\ \|\\ (C_4H_4)\end{matrix}\right\}S_4,Cl_2,Pt_2Cl_4$.

Die neue Verbindung ist also zweiatomig und lässt sich betrachten als einen Abkömmling des hypothetischen Körpers S_4H_8, in welchem 4 Aeq. H durch 4 Aeq. Methyl, 2 andere Aeq. H durch 1 Mol. der zweiatomigen Verbindung C_4H_4 und die 2 letzten Aeq. H. durch Cl, Br, O u. s. w. ersetzt sind.

Zur näheren Kenntniss dieser auffallenden Verbindung schien es zweckmässig, das Verhalten der Jodwasserstoffsäure gegen die Mercaptane zu untersuchen.

Aethylmercaptan absorbirt rasch Jodwasserstoffgas, wenn man das Gefäss stark abkühlt. Entfernt man das Gefäss aus der Frostmischung, so entweicht das Jodwasserstoffgas wieder; *erhitzt* man es aber nach dem Zuschmelzen während vier-

ndzwanzig Stunden auf 100°, so setzen sich an den Wänden rystalle ab und beim Oeffnen entweicht reichlich Schwefel-asserstoff, während gleichzeitig ziemlich viel Triäthylsulfin-dür entsteht:

$$3\left[\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}S_2\Big] + JH = \left\{\begin{matrix}(C_4H_5)_3\\J\end{matrix}\right\}S_2 + 4HS.$$

Methylmercaptan verhält sich ganz ähnlich.

Allylsulfür in einem verschlossenen Gefässe mit Jod-ethyl im Wasserbad erhitzt giebt ähnliche Resultate wie ie Sulfüre des Methyls und Aethyls.

Man sieht hieraus, dass der Schwefel eine sehr grosse eigung zeigt, mit den Radicalen der verschiedenen Alkohol-ihen Verbindungen von der Formel $S_2\left\{\begin{matrix}X_3\\R\end{matrix}\right.$ zu geben, ent-prechend der schwefligen Säure oder der hypothetischen erbindung S_2H_4, in welcher 3 Aeq. H durch Alkoholradicale nd das vierte Aequivalent H durch Cl, Br, J, O etc. ersetzt erden kann.

Obwohl der Sauerstoff und der Schwefel in vielen Fällen lie grösste Aehnlichkeit mit einander zeigen und auch ihre Verbindungen im chemischen Verhalten sehr nahe stehen, so iebt es doch Fälle, in welchen man bezüglich des moleku-aren Verhaltens dieser Elemente schwer zu erklärende Unter-chiede beobachtet.

So zeigen Schwefelwasserstoff und Wasserdampf in sehr ielen Fällen grösste Analogie und die Geschichte der Sulfüre ällt in vielen Punkten mit der der Oxyde zusammen. Ver-leicht man aber die Siedepunkte der verschiedenen Abkömm-inge des Schwefelwasserstoffs, so ergiebt sich, dass in dem laasse, als 1 oder 2 Mol. H in dem Molekül $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S_2 = 4$ Vol. urch ein Alkoholradical ersetzt wird, die Siedepunkte immer öher steigen, je complexer das substituirte Radical wird; während dieselbe Substitution im Wasserdampf $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 = 4$ Vol. bis zur Einführung der Verbindung C_8H_9 Producte giebt, deren Siedepunkt unter dem des Wassers liegt, wie folgende Ueber-sicht zeigt.

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$ = 4 Vol. siedet bei 100° — $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S_2$ = 4 Vol. siedet bei —;

Wasser — Schwefelwasserstoff

$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}O_2$ = 4 Vol. siedet bei + 60° — $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}S_2$ = 4 Vol. siedet bei + 20

Methylalkohol — Methylmercaptan

$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$ = 4 Vol. siedet bei — 18° — $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}S_2$ = 4 Vol. siedet bei + 41°

Methyläther — Methylsulfür

$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$ = 4 Vol. siedet bei + 78,5° — $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}S_2$ = 4 Vol. siedet bei + 63°

Aethylalkohol — Aethylmercaptan

$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ = 4 Vol. siedet bei + 35° — $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}S_2$ = 4 Vol. siedet bei + 90°

Aethyläther — Aethylsulfür

$\left.\begin{matrix}C_6H_7\\H\end{matrix}\right\}O_2$ = 4 Vol. siedet bei + 96° — $\left.\begin{matrix}C_6H_7\\H\end{matrix}\right\}S_2$ = 4 Vol. siedet unter 100°

Propylalkohol — Propylmercaptan

$\left.\begin{matrix}C_6H_7\\C_6H_7\end{matrix}\right\}O_2$ = 4 Vol. siedet bei + 70° — $\left.\begin{matrix}C_6H_7\\C_6H_7\end{matrix}\right\}S_2$ = 4 Vol. siedet noch höher.

Propyläther — Propylsulfür

Bei den vom Schwefelwasserstoff derivirenden Körpern beobachtet man also ein allmähliches Steigen des Siedepunktes in dem Maasse, wie das Aequivalent des substituirten Kohlenwasserstoffs zunimmt, was mit dem allgemeinen Gesetz übereinstimmt; bei den vom Wassertypus abgeleiteten Verbindungen dagegen ist der Siedepunkt überall auffallend niedriger, als beim Wasser selbst, und was besonders bemerkenswerth ist, die Aether, welche durch Substitution von 2 Mol. C_2H_3, C_4H_5, C_6H_7 für 2 Mol. H. entstehen, haben einen niedrigeren Siedepunkt, als die entsprechenden Alkohole. Es ist zur Zeit unmöglich, von dieser auffallenden Thatsache eine Erklärung zu geben.

XLVII.

Destillationsproducte des milchsauren Kalks.

Die Muthmassung, dass die trockene Destillation des milchsauren Kalks ein Bioxäthylaceton geben könnte, insofern in der Milchsäure das Radical Oxäthyl ($C_4H_5O_2$) angenommen wird, fand A. Clary nicht bestätigt, auch stimmten seine Betrachtungen nicht mit denen Favre's über diesen Gegenstand überein (Ann. d. Chem. u. Pharm. **136**, 287).

Das Resultat war folgendes: es entwickelten sich fortwährend brennbare Gase von dem üblen Geruch des flüssigen Destillats, welches aus saurem Wasser und einem braunen widrigriechenden brenzlichen Oele bestand.

Das Wasser enthielt wesentlich Acrylsäure, verunreinigt durch eine gelbe Materie. Bestätigung dafür lieferten die Analyse des Barytsalzes und die Eigenschaften des Silbersalzes.

Das Oel, welches auf dem Wasser schwamm, begann bei 75° zu sieden und das Thermometer stieg stetig bis 210°, in der Retorte hinterblieb ein dicker harzartiger Syrup, leicht in Aether und theilweis in Kali löslich. Die kalische Lösung enthielt Carbolsäure. Auch das Destillat von 75—210° enthielt etwas Carbolsäure. Nachdem diese mit Kali ausgezogen, fing das Oel wieder bei 75° an zu sieden, aber eben so inconstant wie früher. Bei 84°, wie Favre beobachtet, war kein Stillstand zu merken.

Die Analysen einer Anzahl Fractionen, von 15° zu 15° genommen, führten zu dem Schluss, dass es verschiedene Oxydationsstufen eines Kohlenwasserstoffs C_6H_5 oder C_4H_3 sein möchten.

Nach der Behandlung des Oels mit concentrirter Schwefelsäure, wodurch die niedriger siedenden Antheile schnell angegriffen wurden, erhielt der Verfasser ein grünliches dickes Oel, welches mit Kalilauge geschüttelt und über Chlorcalcium getrocknet fast ganz zwischen 150—175° überdestillirte. Das Destillat war farblos, geruchlos und von 0,875 spec. Gewicht, färbte sich aber bald wieder gelb. Die Analyse ergab 78,5 p.C.

Kohlenstoff und 10,5 p.C. Wasserstoff, also immer noch ein sauerstoffhaltiges Product.

Die Schwefelsäure, mit welcher das Oel geschüttelt war enthielt eine gepaarte Säure, die ein gut krystallisirendes Barytsalz lieferte.

Metaceton, was Favre beobachtete, konnte der Verfasser ebenfalls nicht finden, dagegen etwas Akrolein, wahrscheinlich von der Verunreinigung des milchsauren Kalks durch Fett herrührend.

XLVIII.

Zersetzung des Sulfobenzids durch Phosphorchlorid.

Beim Erhitzen gleicher Aequivalente Sulfobenzid und Phosphorchlorid bis 170° entsteht nach R. Otto (Ann. d. Chem. u. Pharm. **136**, 154) eine flüssige Masse, aus welcher durch Destillation drei Producte von constantem Siedepunkte abgeschieden wurden: 1) Phosphorchlorür PCl_3, zwischen 78—80° siedend, gemischt mit ein wenig eines schwefel- und sauerstoffhaltigen Körpers, 2) Monochlorbenzol $C_{12}H_5Cl$, 3) Sulfobenzolchlorür $C_{12}H_5(S_2O_4)Cl$.

Das Monochlorbenzol hatte nach mehrmaliger Rectification den Siedepunkt 133—134° und alle Eigenschaften des direct aus Benzol und Chlor gewonnenen. Dasselbe löste sich in gelinde erwärmter concentrirter Salpetersäure und lieferte damit Nitromonochlorbenzol $C_{12}H_4(NO_4)Cl$, welches aus heissem absoluten Alkohol in ausgezeichnet schönen Krystallen anschoss.

Das Sulfobenzolchlorür war ein farbloses, zum Husten reizendes Oel von 246—247° Siedepunkt, dem Geruch nach bittern Mandeln und an der Luft sich schnell zersetzend. Durch Behandlung desselben mit weingeistiger Kalilauge führte es der Verfasser in *sulfobenzolsaures Kali* über, welches bei 140° getrocknet 6,2 p.C. Wasser verlor und dann aus $C_{12}H_5S_2KO_6$ bestand.

Der letzte Retortenrückstand war braun pechähnlich und zu weiterer Untersuchung nicht geeignet.

Die Zusammensetzung des Sulfobenzids geht also so vor sich:

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ S_2O_4 \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} + PCl_5 = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\}}_{\text{Monochlorbenzol}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ S_2O_4 \\ Cl \end{matrix}\right\}}_{\text{Sulfobenzolchlorür}} + PCl_3.$$

Sulfobenzid

Der Schmelzpunkt des aus reinem Benzol bereiteten Sulfobenzids lag übereinstimmend mit Freund's Angaben bei 128—129°. Einmal erhielt es der Verfasser aus dem Gemisch von Chlor- und Sulfochlor-Benzol in schön ausgebildeten Rhomboëdern, während es sonst aus Weingeist in seideglänzenden Tafeln krystallisirte.

Bromsubstitute konnte der Verfasser aus dem Sulfobenzid nicht gewinnen.

XLIX.

Notiz über die Bestandtheile der Wurzelrinde des Apfelbaumes.

Von

Dr. Friedrich Rochleder.

(Aus dem 58. Bde. der Sitzungsber. der kais. Akad. der Wissensch.)

Wird die Rinde der Wurzel des Apfelbaumes mit Wasser ausgekocht und das Decoct mit Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und in Wasser vertheilt, so löst sich bei Zusatz von Essigsäure ein beträchtlicher Theil auf, während ein anderer Theil ungelöst bleibt. Wird das Ungelöste auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei durch ein Filter entfernt und das Filtrat im Vacuo abdestillirt, bis der Rückstand syrupdick geworden ist, so löst Alkohol einen Theil auf, während Pektin zurückbleibt. Wird die alkoholische Lösung der Destillation im Vacuo unterworfen, bis der Alkohol verjagt ist und der Rückstand über Schwefelsäure in das Vacuum gebracht, so bilden sich Krystalle, die durch Auspressen zwischen Papier

und Umkrystallisiren aus Wasser zu reinigen sind. Die Menge dieser Krystalle ist ausserordentlich gering.

0,2199 der lufttrockenen Krystalle liessen nach fünfstündigem Trocknen bei 105° C. in einem Strom von Kohlensäure 0,2052 trockene Substanz. Bei der Verbrennung blieben 0,0018 Asche und wurden 0,2842 Kohlensäure und 0,0786 Wasser erhalten. Diese Zahlen stimmen nahe mit der Formel $C_{48}H_{30}O_{54}$ überein $= C_{12}H_6O_{12} + 3[C_{12}H_8O_{14}]$.

		Ber.	Gef.
C_{48}	= 288	38,40	38,11
H_{30}	= 30	4,00	4,29
O_{54}	= 432	57,60	57,60
	750	100,00	100,00

Die lufttrockene Substanz muss die Zusammensetzung der Citronsäure gehabt haben, da sie beim Trocknen 6,74 p.C. Wasser verlor. Wenn $4[C_{12}H_8O_{14}]$ zu $C_{12}H_6O_{12} + 3[C_{12}H_8O_{14}]$ wird, berechnet sich der Wasserverlust auf 6,72 p.C.

Die essigsaure Lösung des in dem wässerigen Decocte durch Bleizuckerlösung erzeugten Niederschlages giebt auf Zusatz von Bleiessig einen geringen Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, unter Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Die durch ein Filter vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit im Vacuo über Schwefelsäure bis zur Honigsdicke verdunstet, gab den früher besprochenen ähnliche Krystalle in einer äusserst geringen Menge.

Die Flüssigkeit, welche von dem durch Bleiessig erzeugten Niederschlag abfiltrirt war, gab auf Zusatz von Ammoniak eine häufige Fällung. Auf einem Filter mit Wasser gewaschen und in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, erhielt man nach Entfernung des Schwefelbleies eine Flüssigkeit, die im Vacuo abdestillirt wurde, bis der Rückstand Syrupconsistenz zeigte. Ueber Schwefelsäure ins Vacuum gebracht, bildeten sich alsbald Krystalle, welche beim Verbrennen eine bedeutende Menge Kalk zurückliessen. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wurden sie gereinigt. Ihre Lösung in Wasser mit Salzsäure versetzt gab einen reichlichen Niederschlag von Phloretin, während Chlorcalcium gelöst blieb. Zur grösseren Sicherheit wurde eine Analyse des Phloretin

ausgeführt. 0,113 bei 100° C., im Kohlensäurestrom getrocknete Substanz gaben 0,2706 Kohlensäure und 0,0529 Wasser.

		Ber.	Gef.
C_{30}	= 180	65,69	65,31
H_{14}	= 14	5,11	5,20
O_{10}	= 80	29,20	29,49
	274	100,00	100,00

Die von der Kalkverbindung des Phloretin abfiltrirte, syrupdicke Mutterlauge giebt mit Schwefelammonium einen Niederschlag, der zwischen Papier gepresst und in essigsäurehaltigem Wasser gelöst wird. Die von einigen schmutzig graubraunen Flocken abfiltrirte, zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffes erwärmte und mit Bleizuckerlösung versetzte Flüssigkeit giebt einen Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und in Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit enthält den Gerbstoff gelöst. Schon Buchner machte darauf aufmerksam, dass das Extractum *pyri Mali*, das heisst der Verdampfungsrückstand des Decoctes der Apfelbaumwurzelrinde nach Abscheidung des Phloridzin eine eigenthümliche Modification des Gerbstoffes enthalte, ebenso verschieden von dem Gerbstoffe der Galläpfel als von dem Gerbstoffe des Catechu. Fünf Jahre später (1844) hat Neumann aus dem weingeistigen Extracte der Wurzelrinde des Apfelbaumes durch Wasser den Gerbstoff ausgezogen, der die Eisenoxydsalze grün färbt, mit Salzsäure und Schwefelsäure gefällt werden kann und bei dem Digeriren des so entstandenen Niederschlages mit der Säure in eine prächtig rothe Substanz übergeht, welche wenig in Wasser, leicht mit carminrother Farbe in Alkohol löslich ist. Dieser Gerbstoff ist identisch mit dem Gerbstoffe von *Aesculus Hippocastanum*. Er ist offenbar das Material, aus welchem das Phloretin gebildet wird, welches sich durch ein Plus von C_4H_4 in der Zusammensetzung von dem Gerbstoffe unterscheidet und bei einer Spaltung wie der besagte Gerbstoff Phloroglucin liefert. Eine mit der Salicylsäure homologe Säure entsteht bei dem Phloretin die Protocatechusäure dagegen aus dem Gerbstoffe als einer Substanz, welche mit der Salicylsäure gleiche Zusammensetzung hat.

Die Rinde des Stammes der Apfelbäume enthält einen Stoff, der zum Gelbfärben verwendet werden kann. Ich werde demnächst in der Lage sein zu bestimmen, ob dieser Farbstoff Quercitrin ist oder ein anderes verwandtes Pigment.

L.

Notiz über die Blätter von Epacris.

Von

Dr. Friedrich Rochleder.

(Aus dem 53. Bde. der Sitzungsber. der kais. Akad. d. Wissensch.)

Durch die kais. Akademie erhielt ich Zweige und Blätter von *Epacris* und Zweige von *Casuarina*. Obwohl in Blechkisten verlöthet, war dennoch das Material in einem keineswegs guten Zustande. Es war mit Seewasser in Berührung gekommen und daher stark salzhaltig. Mit den Blättern von *Epacris* konnte Herr Tonner einige Versuche ausführen und er hat zwei Substanzen daraus dargestellt, einen Gerbstoff und einen harzähnlichen Körper. Da Herr Tonner das Laboratorium verlassen musste, ehe die Untersuchung zu Ende war, so habe ich die weiteren nöthigen Arbeiten vorgenommen, um über diese beiden Körper ins Reine zu kommen. Die Zweige der *Casuarina* waren zur Untersuchung nicht zu verwenden, alle organischen Substanzen waren mehr minder in braungelbe, den Humussubstanzen ähnliche Körper verwandelt worden. Obgleich ich nicht in der Lage bin, ein Bild von der Zusammensetzung der *Epacrideae* zu geben, so dürfte doch das Wenige, was ich hier mitzutheilen im Stande bin, nicht ohne Interesse für diejenigen sein, welche auf die Erforschung des Zusammenhanges der Form der Gewächse und ihrer Zusammensetzung einen Werth legen. Die Zusammensetzung der *Epacrideae* liess Aehnlichkeit mit der Zusammensetzung der *Ericeae* vermuthen. Die *Epacrideae* sind gleichsam die Stellvertreter der *Ericeae* in Neu-Holland und den zunächst gelegenen Inseln.

Aus den *Epacris*-Blättern hat Herr Tonner durch Auskochen mit Weingeist und Abdestilliren des Alkohols eine

edeutende Menge einer grünen Masse erhalten, wie sie gewöhnlich bei den Pflanzenanalysen als ein Gemenge von Fett, Wachs und Chlorophyll aufgeführt erscheint. Aus diesem Gemische hat er einen Körper dargestellt, an dem sich alle Eigenschaften des Urson finden, welches Trommsdorff in den Blättern von *Arctostaphylos Uva ursi* entdeckt und Herr Prof. Hlasiwetz analysirt hat. Eine Analyse dieser Substanz gab die folgenden Resultate.

0,1381 bei 120° C. in einem Kohlensäurestrom getrocknete Substanz gab 0,3975 Kohlensäure und 0,1303 Wasser, was mit der Formel $C_{40}H_{32}O_4$ nahe übereinstimmt.

	Ber.	Gef.
C_{40}	78,95	78,50
H_{32}	10,53	10,48
O_4	10,52	11,02
	100,00	100,00

Die hohe Temperatur, bei welcher das Urson schmilzt und sich verflüchtigt, so wie seine Fähigkeit, sich, wenn auch nur schwer, mit Bleioxyd zu verbinden, lassen mich die Formel $C_{40}H_{32}O_4$ der Formel $C_{20}H_{16}O_2$ vorziehen.

Der Gerbstoff, den Herr Tonner aus den Blättern von *Epacris* dargestellt hat, gleicht nach vollständiger Reinigung in allen Eigenschaften vollkommen dem Gerbstoff der Rosskastanie. Die prachtvoll rothe Verbindung von Gerbsäure mit dem durch Wasserentziehung daraus entstehenden Producte, welche bei nicht zu energischer Wirkung von Salzsäure auf den Gerbstoff entsteht, habe ich der Analyse unterworfen.

0,3509 bei 105° C. in Kohlensäure getrocknete Substanz gaben 60,12 p.C. Kohlenstoff (0,7735 Kohlensäure) und 4,43 p.C. Wasserstoff (0,1382 Wasser) was genau der Formel

$$C_{52}H_{22}O_{22} + 2[C_{26}H_{12}O_{12}]$$

entspricht. — Dieser Gerbstoff findet sich auch in *Ledum palustre* wie es scheint. Ich werde den Beweis in kürzester Frist liefern können.

LI.

Ueber das Aloisol.

Von

Otto Rembold.

(Im Auszuge a. d. Sitzungsber. d. Wiener Akad. Jan. 1866.)

Mit diesem Namen belegte Robiquet das Product d Destillation der Aloë mit Aetzkalk, eine, nach Kartoffelfusel und Bittermandelöl riechende, farblose, an der Luft gelb u braun werdende Flüssigkeit, für deren Zusammensetzung e die Formel $C_8H_{12}O_3$ aufstellte.

Der Vf. hat gefunden, dass das Aloisol ein Gemisch ver schiedener Körper ist, und keinen Anspruch auf den Name einer chemischen Verbindung hat. — Es wurden 10 Pfd. Alo nach den Angaben von Robiquet in Partien von $^1/_2$ Pfd. mit Kalk destillirt, und seine Beschreibung über den Verlauf de Destillation, und die Eigenschaften der geringen Menge de öligen Productes (etwa ein Procent der angewandten Aloë bestätigt gefunden.

Das dunkelbraune rohe Oel wurde zur weiteren Reinigung noch einmal aus einer Retorte, zuerst über Aetzkalk und dann für sich, rectificirt.

Es besass einen aromatischen gemischten Geruch, eine gelbliche Farbe, keinen constanten Siedepunkt, und wurde an der Luft gelb bis braun.

Eine sorgfältig ausgeführte fractionirte Destillation, zuerst aus dem Wasserbade bei 80°, dann bei 100°, weiterhin im Oelbade, gab nun Partien, davon die erste ziemlich constant bei 55—58° siedete, farblos war, einen unverkennbaren Acetongeruch und die sonstigen Eigenschaften dieses Körpers besass, und sich in der That bei der Analyse auch als *Aceton* erwies. Mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt gaben

0,2378 Grm. Substanz 0,545 Grm. Kohlensäure und 0,2275 Grm. Wasser.

	Ber.	Gef.
C	62,1	62,5
H	10,3	10,6

Vorversuche zeigten, dass die anderen Partien theilweise Kalilauge löslich seien; sie wurden darum vereinigt und t Lauge mehrmals durchgeschüttelt.

Das von der Lauge ungelöst gebliebene Oel wurde gewaschen, getrocknet und wieder rectificirt.

Die Partien vom höchsten, obwohl auch nicht constanten edepunkt waren gelbliche Oele, welche sich an der Luft nkel färbten.

Ihr Geruch war eigenthümlich aromatisch, und bei den rtien von niedrigerem Siedepunkt eine Beimischung des cetongeruches leicht wahrzunehmen.

Die Analysen zeigten, dass sie Gemische waren:

	(170°)	(180°)	(200°)
C	84,3	85,3	86,0
H	8,1	8,3	8,5

Wahrscheinlich sind es Gemenge eines Kohlenwasserffes mit einem sauerstoffhaltigen Körper oder mit Spuren n Aceton, deren Trennung aus der durch die vielen Rectificationen schon sehr verringerten Menge durch Destillation allein cht wohl zu bewerkstelligen war.

Mit zweifach schwefligsauren Alkalien verband sich das el nicht.

Jener Theil des Oeles, welcher, wie oben erwähnt, von alilauge aufgelöst wurde, ist nach Eigenschaften und Zusammensetzung *Xylylalkohol*.

Aus der Lauge mit Salzsäure wieder abgeschieden, gewaschen, getrocknet und rectificirt, gaben bei der Analyse 0,2438 Grm. Substanz 0,6973 Grm. Kohlensäure und 0,1854 Grm. Wasser.

	$C_8H_{10}O$	Gef.
C	78,7	78,0
H	8,2	8,5

Die Dampfdichte, nach dem von Graf Grabowski beschriebenen Verfahren bestimmt, gab 4,2 statt 4,3 (ber.).

Nach diesen Resultaten ist es gewiss, dass ein Aloisol n Sinne Robiquet's nicht existirt, und wahrscheinlich echseln die Mengen der hier beschriebenen Zersetzungsproucte bei der Destillation der Aloë. Es kann sein, dass bei öherer Temperatur die Menge der Kohlenwasserstoffe zu-

nimmt, dass unter Umständen auch Phenylalkohol, der sich so leicht aus der Paraoxybenzoësäure und Paracumarsäure der Aloë bildet, darin vorkommt, so wie es wahrscheinlich ist, dass das Aceton seine Entstehung zum Theile wenigstens der Paracumarsäure verdankt, die bei der Zersetzung mit Kali neben Paraoxybenzoësäure auch Essigsäure liefert.

Robiquet erwähnt auch einer *„Aloisinsäure"*, eines braunen Oeles, welches durch oxydirende Mittel aus dem Aloisol entsteht. Es ist klar, dass mit dem Aloisol auch diese Säure, die übrigens nicht analysirt ist, aus der Reihe der chemischen Verbindungen zu streichen ist.

LII.

Notiz über die Einwirkung des Succinylchlorids auf Bittermandelöl.

Von

Otto Rembold.

(A. d. Sitzungsber. d. Wiener Akad. Jan. 1866.)

Der Versuch Bertagnini's, der durch die Reaction zwischen Bittermandelöl und Acetylchlorid Zimmtsäure synthetisch darstellte, ist bisher wenig verallgemeinert worden, und besonders hat die Frage: ob die Wirkung der Chloride zweiatomiger Säuren jener der einatomigen analog ist, noch keine Beantwortung gefunden.

Bei einer Untersuchung der Einwirkung des Succinylchlorids auf das Bittermandelöl hat sich nun herausgestellt, dass dabei keine Substitution des Succinyls für Wasserstoff, oder die Bildung einer neuen Säure erfolgt, sondern dass der Vorgang nach dem Schema verläuft:

$$C_7H_6O + C_4H_4O_2Cl_2 = C_7H_6Cl_2 + C_4H_4O_3$$

d. h. es bildet sich *Chlorbenzol* und *Bernsteinsäure*, und das Succinylchlorid wirkt nicht anders, als das Phosphorsuperchlorid, mittelst dessen man zuerst das Chlorbenzol aus dem Bittermandelöl dargestellt hat.

Die Substanzen reagiren in den angegebenen Verhält-

nissen schon in der Kälte auf einander; das Gemisch färbt sich dunkler und bald bilden sich darin Krystalle, die sich, wenn man in verschlossener Röhre bis auf 100° erhitzt, bis zum Breiigwerden der Flüssigkeit vermehren.

Nach mehrstündiger Einwirkung wurden sie abgepresst, der flüssige Theil mit zweifachschwefligsaurem Natron geschüttelt, um etwas unverändertes Bittermandelöl zu entfernen, die Krystalle der so gebildeten Benzoylverbindung getrennt, das abgelaufene Oel mit verdünnter Kalilösung behandelt, dann mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Der Siedepunkt der Flüssigkeit wurde sehr bald bei 203° constant, und das, bei dieser Temperatur abgenommene farblose Destillat von dem eigenthümlichen aromatischen Geruch des Chlorbenzols und seinen sonstigen Verhältnissen gab bei der Analyse die Zahlen:

0,2641 Grm. Substanz gaben 0,5059 Grm. Kohlensäure und 0,0956 Grm. Wasser.

0,2580 Grm. Substanz gaben 0,4619 Grm. Chlorsilber.

	$C_7H_6Cl_2$	Gef.
C	52,2	52,2
H	3,7	4,0
Cl	44,1	44,3

Die Leichtigkeit, mit der das Bittermandelöl bei solcher Behandlungsweise seinen Sauerstoff gegen Chlor austauscht, kann vielleicht benutzt werden, gewisse Chloride in die entsprechenden Sauerstoffverbindungen zu verwandeln.

LIII.

Ueber das Scoparin.

Von

H. Hlasiwetz.

Der krystallisirte gelbe Farbstoff von *Spartium scoparium*, mit dem uns zuerst Stenhouse bekannt gemacht hat*), gehört in die Quercetingruppe.

*) *Ann. d. Chem. 78, 15.*

Ich habe eine Probe der Substanz (4 Grm.) in derselben Weise mit Kali behandelt wie es beim Quercetin geschah*), und als Endproduct der Zersetzung *Protocatechusäure* und *Phloroglucin* erhalten, wie von diesem auch.

Der Bildung dieser Verbindungen scheint die Entstehung eines Mittelgliedes nach Art der Quercimerinsäure vorauszugehen.

Die empirische Formel von Stenhouse zu Grunde gelegt, wäre das Endresultat des Vorgangs vielleicht:

$$\underbrace{C_{21}H_{22}O_{10}}_{\text{Scoparin}} + 4O = \underbrace{C_6H_6O_3}_{\text{Phloroglucin}} + \underbrace{2C_7H_6O_4}_{\text{Proto-catechusäure}} + CO_2 + H_2O.$$

Eine eingehendere Untersuchung bin ich aus ökonomischen Gründen genöthigt auf später zu verschieben.

LIV.

Ueber Reindarstellung des Jodkaliums und sein Verhalten zur Stärke.

Das Jodkalium, welches mit so gutem Erfolge in der Medicin z. B. bei Bleivergiftungen angewendet wird und jetzt so häufig zu ozonometrischen Bestimmungen dient, ist, wie sich Payen an Proben aus den verschiedensten Quellen überzeugte, fast nie rein. Er hat deshalb eine nähere Untersuchung der Eigenschaften dieses Salzes unternommen und ist zu folgenden Schlüssen gelangt (Compt. rend. t. **61**, p. 466 und 512).

1) Das Jodkalium des Handels enthält gewöhnlich kohlensaures Kali und Jod im Ueberschuss.

2) Reines oder schwach alkalisches und freies Jod enthaltendes Jodkalium bewirkt in gesättigter wässeriger Lösung ein Aufschwellen der Stärkekörner auf das 25—30fache ihres Volumens, wobei der Inhalt der Körner gelöst wird, während die äusseren Schichten in ausserordentlich ausgedehntem Zustand zurückbleiben.

---

*) Sitzungsber. d. kais. Akad. 1864. Juniheft; dies. Journ. **94**, 65 resp. 79.

3) Bromkalium verhält sich ähnlich.

4) Die Chlorüre der Alkalien bewirken weder ein Aufquellen noch eine Lösung der stärkemehlartigen Substanz.

5) Eine mit $3^1/_2$ Vol. Wasser oder mehr verdünnte gesättigte wässerige Lösung von Jodkalium ist in der Kälte ohne Wirkung auf die Stärke.

6) Die Kohlensäure macht einen Theil des Jods im Jodkalium frei, wodurch es alkalisch wird.

7) Atmosphärische Luft wirkt ebenso in Folge ihres Kohlensäuregehalts.

8) Gesättigte Lösung von reinem Jodkalium bleibt in einem verschlossenen durchsichtigen Gefäss in diffusem Lichte sehr lange, in directem Sonnenlichte länger als 2 Stunden farblos. In der Kälte auf das 16—25fache aufgequollene Stärke bleibt in beiden Fällen in dieser Lösung farblos.

9) Freies Jod enthaltendes und schwach alkalisches Jodkalium färbt sich unter diesen Umständen gelb und macht durchscheinenden Kleister violett.

10) Man erkennt Spuren von freiem Jod im Jodkalium augenblicklich durch Zusatz eines sehr geringen Ueberschusses von Essigsäure. Die Lösung wird dadurch gelb und auf einen Zusatz von 2—5 p.C. Stärke augenblicklich violett. War das Jodür rein, so bleibt die Lösung farblos und dann werden die aufgequollenen Stärkekörner nicht augenblicklich violett.

11) Man reinigt das käufliche Jodkalium, indem man das Kali durch Jodwasserstoffsäure sättigt, durch Schwefelwasserstoff den Ueberschuss des letzteren entfernt, absetzen lässt und dann das ausgeschiedene Jod abfiltrirt. Die filtrirte Lösung liefert beim Eindampfen Krystalle, welche nach dem Abdampfen, Waschen und Trocknen aus vollkommen reinem, neutralen Jodkalium bestehen.

Concentrirt man dagegen eine schwach alkalische Jodkaliumlösung, vor Abscheidung des Jodüberschusses bis zu ihrem Sättigungspunkt bei 90°, so enthalten die beim Erkalten ausgeschiedenen schönen Krystalle den ganzen Ueberschuss des Jods, während die Mutterlauge frei davon ist, wie man sich durch den Versuch 10) überzeugen kann. Das Jodkalium scheint also *im Moment* der Krystallisation eine An-

ziehungskraft auf das vorhandene freie Jod auszuüben und in seiner Zusammensetzung in gewissen Fällen Unregelmässigkeiten zu zeigen. Es kann deshalb durch Umkrystallisiren aus jodhaltigen Lösungen nicht rein erhalten werden.

12) Filtrirt man eine Jodkaliumlösung, in welcher Stärke aufgequollen ist, nach starkem Verdünnen mit Wasser und setzt zu dieser klaren Lösung einen schwachen Ueberschuss von Jod, so tritt eine intensive violette Färbung ein und die gefärbte organische Substanz scheidet sich allmählich in Flocken am Boden des Gefässes ab. Das Jodkalium, welches anfangs ein bedeutendes Aufquellen und reichliches Lösen bewirkt, verursacht also in Vereinigung mit Jod eine Contraction der organischen Substanz, gerade wie es die meisten neutralen Salze und Säuren thun.

Diese Contraction durch Jodkalium ist sogar noch stärker als die durch Chlorkalium oder Chlornatrium bewirkte; denn die Niederschläge von Jodstärke, welche durch diese beiden letzten Salze in einer Abkochung, die $^1/_{300}$ Stärke enthielt, erzeugt werden, lösen und entfärben sich durch Zusatz eines schwachen Ueberschusses von Ammoniak augenblicklich, während der Niederschlag, welcher durch Jod in einer Lösung entsteht, die nur $^1/_{400}$ in kalter Jodkaliumlösung gelöste Stärke enthält, nicht augenblicklich durch Ammoniak verschwindet, sondern allmählich (nach $3^1/_2$—4 Stunden) sich rothviolett, rosa, dann bernsteingelb färbt und nun erst gelöst wird.

13) Aber auch zwischen den Chlorüren von Kalium und Natrium zeigt sich ein Unterschied in ihrem Verhalten zu Jodstärke. Die durch Zusatz von concentrirter Chlorkaliumlösung ($^1/_3$ des ganzen Volumens) und etwas Ammoniak gefällte und entfärbte Jodstärke verliert in weniger als einer Stunde die Eigenschaft, sich durch Zusatz von Essigsäure wieder zu färben, während bei Anwendung von Chlornatrium statt des Chlorkaliums noch nach mehr als 5 Stunden durch Essigsäure die intensive blaue Farbe wieder hervortritt.

14) Diese auffallende Eigenschaft des Jod- und Bromkaliums bietet ein Mittel, die Stärkekörner in vegetabilischen Geweben zu erkennen.

15) Das Aufquellen der concentrischen Schichten der Stärke und ihre fast vollständige Lösung durch Brom- und Jodkalium, welche gegen Cellulose unwirksam sind, sowie die Wirkung des Schweitzer'schen Reagens, welches fast augenblicklich die Cellulose löst, während es die aufgequollenen Stärkekörner selbst nach Jahren noch nicht löst und endlich das Aufquellen der Stärke in der Kälte und ihr Lösen in der Wärme in Chlorzink, wie es Béchamp beobachtet hat, alle diese Thatsachen zeigen, dass die Cellulose und die Stärke, welche gleiche Zusammensetzung aber mehrfache Verschiedenheiten in ihren Eigenschaften zeigen, isomer sind und dass man nicht mit Nägeli annehmen kann, die Stärkekörner seien zusammengesetzt aus Cellulose und Granulose oder enthalten gar sechs verschiedene organische Stoffe.

Ohne Zweifel existiren in jedem Stärkekörnchen übereinander liegende Schichten von speciellen Eigenschaften, wie sie sich z. B. in Berührung mit Jod zeigen, so dass man zwei verschiedene Substanzen anzunehmen gezwungen ist; da aber verschiedene andere Körper sich in Bezug auf Desaggregation ähnlich dem Jod verhalten, die neutrale Diastase ebenso wie die verschiedenen Säuren gleichzeitig oder nach einander die zwei Theile in Dextrin und Glykose umwandelt, so scheint richtiger zu sein, anzunehmen, die ganze Masse der Stärkekörner bestehe aus einer Substanz, die in concentrischen Schichten abgelagert ist, welche sich durch einen verschiedenen Grad der Cohäsion von einander unterscheiden und zwar nimmt diese Cohäsion nach dem Innern des Kornes zu ab.

16) Die Erscheinung der Entfärbung in der Wärme und der Wiederfärbung der Jodstärke in der Kälte bei Gegenwart von überschüssigem Jod, beruht auf einem Zertheilen der Stärketheilchen und einer beim Erkalten wieder erfolgenden Contraction und nicht auf einer Verflüchtigung und Wiederaufnahme des Jods, wie man sich durch Versuche in zugeschmolzenen Röhren überzeugen kann.

17) Es ist wünschenswerth, dass zu medicinischen Zwecken nur reines Jodkalium von genau bekannter Zusammensetzung benutzt werde und man diesem, wenn nöthig,

bestimmte Mengen Jod zusetzt. — Auch verdiente das Bromkalium wegen der beschriebenen Aehnlichkeit mit Jodkalium von neuem in physiologischer Hinsicht geprüft zu werden.

LV.

Lösung einiger Metalloxyde in schmelzenden kaustischen Alkalien.

Von

Stan. Meunier.

(Compt. rend. t. 60, p. 557 u. 1232.)

Wenn man in schmelzendes Kali kleine Mengen Quecksilberoxyd einträgt, so löst sich dasselbe mit der grössten Leichtigkeit. Es findet dabei keine Gasentwickelung statt und die Lösung ist farblos, wenn die Substanzen rein waren; im andern Fall ist sie mehr oder weniger grünlich gefärbt. Die Menge des Oxyds, welche sich in einer bestimmten Quantität Kalihydrat löst, ist sehr beträchtlich, sie kann aber nicht mit Genauigkeit bestimmt werden, denn in dem Maasse, als die Lösung sich concentrirt, steigt die Temperatur, Sauerstoff entwickelt sich und das neu zugesetzte Oxyd ersetzt nur ein entsprechende Menge des zersetzten. Die Masse wird dabei gelblich und nimmt die Consistenz eines dicken Oeles an.

Beim Abkühlen färbt sich die Masse und beim Waschen mit Wasser erhält man ein Pulver, dessen Farbe und Zusammensetzung von den Umständen des Versuchs abhänge. Man kann aber ein Product von constanter Zusammensetzung erhalten, wenn man wie folgt verfährt. Man erhitzt eine nicht zu grosse Menge von Kali in einer Silberschale und setzt vor völligem Schmelzen Quecksilberoxyd in viel geringerer Menge zu, als sich darin lösen kann. Die Lösung beginnt unter 400° und so wie alles Kali geschmolzen, ist auch alles Quecksilberoxyd verschwunden. Man hört nun augenblicklich mit dem Erhitzen auf und lässt sehr langsam erkalten, wobei die Masse violettbraun wird. Nach dem völligen Erkalten behandelt man die Masse mit so viel Wasser, als zu

Lösung des überschüssigen Kalis nöthig ist, und erhält ein violettes Pulver, öfters gemischt mit einem viel leichteren grünlich grauen Pulver, das durch Decantation ziemlich gut von ersterem getrennt werden kann; beide enthalten Quecksilberoxyd und Kali. Hat man aber nur mit kleinen Mengen und in nicht zu starker Hitze gearbeitet, so bleibt nur die violette Verbindung zurück. Die Pulver werden auf porösen Porcellanplatten getrocknet und es erscheint alsdann das violette Pulver als ein Haufwerk rhombischer Oktaëder, welche vollkommen durchsichtig sind und eine fahle Farbe besitzen. Das spec. Gew. ist 10,31. Die Verbindung ist wasserfrei und wird durch Waschen mit Wasser allmählich zersetzt; nach vierstündigem Sieden mit Wasser konnte aber nicht alles Kali ausgezogen werden. Es ist daher gut, die letzten Waschungen mit Alkohol statt mit Wasser auszuführen. Beim Erhitzen der violetten Verbindung auf Platinblech entweicht alles Quecksilberoxyd und das Kali bleibt im geschmolzenen Zustand zurück. Die Analyse ergab 81,4 — 81,9 p.C. Quecksilberoxyd und 18,6 — 18,1 p.C. Kali. Die Formel KO,2HgO erfordert 82,1 p.C. HgO und 17,9 p.C. KO. Dass weniger Quecksilberoxyd gefunden wurde rührt davon her, dass eine kleine Menge Alkali der Verbindung ausserordentlich hartnäckig anhängt.

Wenn die Lösung, in der die violette Verbindung enthalten, nur einige Minuten im Schmelzen erhalten wird, so zersetzt sich letztere fast ganz und die Masse giebt nun beim Ausziehen mit Wasser das schon erwähnte grüne Pulver. Dasselbe ist wasserfrei und amorph und enthält auch nach dem anhaltendsten Waschen noch Kali. Verschiedene Proben gaben 2—5 p.C. KO und der Verfasser glaubt, dass ein Theil des Kalis bloss mechanisch zwischen den Molekülen einer nicht zu isolirenden Verbindung, vielleicht sogar der violetten Verbindung, eingelagert ist. Die grünliche Färbung des auf solche Weise erhaltenen Oxyds ist abhängig von der Art der Darstellung; es ist übrigens bekannt, dass das Quecksilberoxyd in sehr verschiedenen Nüancen auftreten kann.

Eine Lösung von Wismuthoxyd in schmelzendem Kali *oxydirt sich an der Luft* schnell höher und wird immer dunkler

roth. Nach dem Erkalten ist sie braun gefärbt und hinterlässt beim Waschen mit Wasser ein amorphes Pulver von dem Aussehen des Bleisuperoxyds. Dasselbe ist wasserfrei und enthält keine Spur Kali. Obwohl es der Verfasser noch nicht analysirt hat, glaubt er doch, es habe die Zusammensetzung Bi_2O_4, d. i. wismuthsaures Wismuthoxyd nach Arppe, denn beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure hinterlässt es ein rothes Pulver, welches die Eigenschaften des Wismuthsäurehydrats hat.

Natronhydrat verhielt sich bei diesen Versuchen ganz so wie Kalihydrat.

Magnesia, Baryt, Strontian und Kalk lösen sich sehr leicht in schmelzendem Kali, weniger leicht in Natron. 100 Th. Kali lösen ungefähr 50 Th. CaO oder MgO und 30 Th. BaO oder SrO. Ob aber hierbei bestimmte Verbindungen entstehen, konnte bis jetzt nicht festgestellt werden. Sehr auffallend ist die grosse Verwandtschaft des Sauerstoffs zu diesen Lösungen; sie oxydiren sehr viele Metalle bis zum höchsten Oxyd, besonders das Silber. Führt man z. B. die Schmelzung in einer Silberschale aus, so löst sich nach kurzer Zeit viel Silber und die Masse wird nach dem Erkalten braun, bei Behandlung mit Wasser schwarz. Ebenso leicht löst sich das Kupferoxyd, es giebt eine schön blaue Lösung. Auch Eisen löst sich, aber sehr langsam, wahrscheinlich bilden sich dabei eisensaure Alkalisalze. Blei in die schmelzende Masse gebracht, oxydirt sich zu Bleisuperoxyd, das sich mit der Erde, nicht aber, wie es scheint, mit den Alkalien verbindet. Bemerkenswerth ist, dass die Alkaliverbindungen sehr leicht entstehen, wenn man Bleioxyd (Massicot) z. B. in schmelzendem Kali löst, die Masse der Einwirkung der Luft überlässt und nach dem Erkalten in lauwarmer Kalilauge löst; die Flüssigkeit liefert beim Erkalten Krystalle von bleisaurem Kali. Hat man nicht lange genug in Berührung mit der Luft geschmolzen, so enthält die Flüssigkeit auch Bleioxyd-Kali und setzt nach einiger Zeit, wie schon Frémy gezeigt hat, mehr oder weniger Mennige ab.

Zinn, Antimon und Platin oxydiren und lösen sich schnell. *Gold* scheint nicht angegriffen zu werden.

Einige der erwähnten Lösungen lassen das absorbirte Sauerstoffgas beim Erkalten zum grossen Theil wieder entweichen und zeigen ein deutliches Spritzen. Lässt man z. B. in einer Silberschale 20 Grm. Kali erkalten, die 10 Grm. Kalk gelöst enthalten, so tritt starkes Spritzen ein. Setzt man aber der flüssigen Masse z. B. Kupferdrehspäne zu, so tritt kein Spritzen ein; man beobachtet dasselbe aber sofort wieder, wenn man die genügende Menge Silberoxyd zufügt.

Diese Erscheinung scheint auf der Bildung von Kalium- oder Natriumsuperoxyd zu beruhen. Lässt man z. B. eine erkaltete Lösung von Magnesia in Alkali der feuchten Luft ausgesetzt, so zerfliesst sie nach mehreren Stunden und geräth ins Schäumen. Das entwickelte Gas hat alle Eigenschaften des Sauerstoffs, die Masse verhält sich also wie eine an Kaliumsuperoxyd sehr reiche. Aehnlich verhält sich die Kalklösung. Weniger aber zeigen sich diese Erscheinungen bei Lösungen nicht erdiger Oxyde und es scheint eine gewisse Proportionalität zwischen dem vorhandenen Superoxyd und den oxydirenden Eigenschaften zu herrschen. Geschmolzenes Kaliumsuperoxyd (erhalten durch Einwirkung von Sauerstoff auf schmelzendes Kali) verhält sich diesen erdigen Lösungen sehr ähnlich; es löst Silber, Kupfer, Eisen und oxydirt das Bleioxyd sehr schnell höher, aber weniger energisch und nur kurze Zeit. Dass die Lösungen der erdigen Basen anhaltender und kräftiger oxydirend wirken, beruht vielleicht darauf, dass unter dem Einfluss des Kalks etc. das zur Oxydation verbrauchte Superoxyd immer wieder von Neuem gebildet wird.

Das Schäumen zeigt das Kaliumsuperoxyd nicht, während man es an den concentrirten erdigen Lösungen immer beobachtet. Aber auch letztere schäumen nicht, wenn sie nur wenig oder kein Silberoxyd enthalten. Geschmolzenes Kali, welches Silberoxyd aber keine Erde enthält, schäumt gleichfalls nicht. Es ist also die Gegenwart sowohl von Silberoxyd als auch von Kaliumsuperoxyd und einer erdigen Base nöthig.

LVI.

Neue Methode der quantitativen Analyse, anwendbar auf verschiedene Legirungen.

Von

B. Renault.

(Compt. rend. t. 59, p. 489.)

In einer geschlossenen zweipaarigen galvanischen Säule hat der Strom an jeder Stelle die gleiche Stärke. Die Menge der Elektricität, welche ein sich lösendes Metall liefert, hängt ab von der Menge des elektrolysirten negativen Elements, welches sich in der Säule mit dem Metall verbindet.

Da 1 Aeq. Metalloïd sich mit 1 oder 2 Aeq. Metall verbinden und dieselbe Menge Elektricität liefern kann, so muss man, um aus der Menge des gelösten Metalls die Menge der Elektricität oder umgekehrt aus letzterer erstere zu berechnen, die chemische Formel der entstandenen Verbindung kennen.

Man nimmt einen massiven, gut amalgamirten Zinkcylinder, der von überschüssigem Quecksilber völlig befreit ist, setzt ihn in eine mit Salzwasser gefüllte Thonzelle und stellt um diese einen Platinblechcylinder, der in Salzsäure steht, welche mit 2 Vol. Wasser verdünnt worden ist. Um nun die Legirung von Silber und Kupfer, z. B. eine Münze, zu analysiren, giesst man in die Thonzelle eines zweiten Elements Salpetersäure von 80°, die mit dem fünffachen Volumen Wasser verdünnt ist, und aussen herum reine Salpetersäure, in welche ein Platinblech taucht. In die Thonzelle kommt die Legirung, welche von dieser verdünnten Säure nicht angegriffen wird, und wird mit dem Platin des andern Elements verbunden.

Die Menge der Elektricität, welche durch die Auflösung der Legirung entwickelt wird, ist gleich derjenigen, welche in gleicher Zeit durch die Auflösung des Zinks frei wird, und da die Salze, welche im ersten Paare entstehen, salpetersaures Silber und salpetersaures Kupfer, für 1 Aeq. gelöstes Metall 1 Aeq. Elektricität geben, so hat man die Gleichung:

$$y = \frac{p' . 0{,}030534 - p . 0{,}00925}{0{,}02221}$$

in welcher p' das Gewicht des Zinks, p das Gewicht der Legirung, 0,030534, 0,00925 und 0,03146 die Elektricitätsmengen bedeuten, welche durch Auflösung von 0,001 Grm. Zink, Silber und Kupfer erzeugt werden; y ist das Gewicht des in der Legirung enthaltenen Kupfers. Wenn man diese Formel auf folgende Versuchsresultate anwendet:

Gew. des gelösten Zinks	Gew. der Legirung
0,945 Grm.	2,233 Grm.
0,286 „	0,674 „
0,423 „	0,998 „

so ergiebt sich als Silbergehalt der Legirung 834, 833 und 833,6.

Aus einem zweiten Versuch:

gel. Zink	Legirung
0,339 Grm.	0,900 Grm.
0,278 „	0,741 „
0,222 „	0,590 „

folgt 898, 900, 899.

Diese Resultate stimmen zwar weniger gut untereinander, als bei andern Methoden der Fall ist, sie zeigen aber doch die Brauchbarkeit der neuen Methode, bei welcher man nur drei Gewichtsbestimmungen nöthig hat und die in einigen Minuten ausgeführt ist. Auch finden sich die gelösten Metalle in der Flüssigkeit wieder und gestatten Controlversuche.

Die Legirungen von Gold, Silber, Kupfer etc. werden sehr leicht von der Flüssigkeit gelöst, wenn sie den negativen Pol einer Säule bilden, während sie sonst nicht von derselben angegriffen werden. Als Lösungsmittel für Gold dient z. B. Salzsäure oder gewisse Chlorüre.

Für Messing gilt die Formel $x = \frac{(p-p')0{,}030534}{0{,}014804}$, worin p das Gewicht der gelösten Legirung, p' Gewicht des Zinks, 0,030534 die Elektricitätsmenge für 0,001 Grm. Zink und 0,01573 die Elektricitätsmenge für 0,001 Grm. Kupfer bezeichnen. Der Versuch ergab für 0,403 Grm. gelöstes Messing 0,280 Grm. gelöstes Zink, also 63,5 p.C. Kupfer und 36,5 p.C. Zink. Zur Lösung des Messings in der Thonzelle wurde eine Mischung von schwefelsaurem Ammoniak mit Ammoniak und

ausserhalb Salpetersäure angewendet. In diesem Falle entsteht ein Kupferoxydulsalz und daher liefert das Kupfer nur $^1/_2$ Aeq. Elektricität für 1 Aeq. des gelösten Metalls. Aehnlich ist es in dem folgenden Falle:

0,724 Grm. gelöste Bronze und 0,596 Grm. gelöstes Zink gaben 89,92 p.C. Kupfer. Die Flüssigkeit, welche die Bronze löste, bestand aus 1 Vol. Salzsäure von 20°, 4 Vol. Wasser und etwas salpetersaurem Kali. Das Kupferchlorür löst sich in Flocken ab, in Folge der Gegenwart des salpetersauren Kalis, so dass die Oberfläche des Metalls immer rein bleibt.

LVII.

Ueber Calciumoxysulfür.

Die künstliche Bildung der Soda ist noch immer nicht völlig aufgeklärt. P. W. Hofmann (Compt. rend. t. 62, 291) hat deshalb einige Versuche über die directe Bildung des Calciumoxysulfür angestellt.

Es wurden folgende Körper sehr fein gepulvert und innig gemischt:

1) 2 Aeq. CaS (erhalten durch Glühen von CaO,SO_3 mit Kohle) und 1 Aeq. CaO.

2) 2 Aeq. CaO,SO_3, 1 Aeq. CaO und 8 Aeq. Kohle um zu erhalten $2CaS + CaO$.

3) 2 Aeq. CaO,SO_3, 2 Aeq. CaO und 8 Aeq. Kohle um zu erhalten $CaS + CaO$.

Die beiden letzten Gemenge wurden in thönernen Tiegeln der hellen Rothgluth ausgesetzt und bei Abschluss der Luft erkalten gelassen. Mit diesen Producten und mit frischem Sodarückstand, wie er aus den Auslaugungsapparaten hervorgeht, wurden folgende Versuche gemacht.

A. Man liess zu gleicher Zeit die drei Mischungen und Auslaugungsrückstand während 5 Minuten mit Wasser kochen und setzte dann die Lösung von 1 Aeq. MnCl zu.

1) Mischung $2CaS + CaO$ nicht geglüht. Alles Mangan wird gefällt.

2) $2CaS + CaO$, geglüht. Fast alles Mangan bleibt in Lösung.

3) $2CaS + 2CaO$, geglüht. Alles Mangan wird gefällt.

4) Frische ausgelaugte Masse. Fast alles Mangan bleibt elöst.

Als diese Versuche mit der Hälfte des MnCl wiederholt urden, erhielt der Vf. dieselben Resultate.

B. Statt MnCl wurde eine Lösung von NaO,CO_2 von ,0 B. angewendet.

1) $2CaS + CaO$ nicht geglüht. Kausticität 38°; Sulfuraon 1,10 für 100 NaS.

2) $2CaS + CaO$ geglüht. Kausticität 2,9°; Sulfuration 11 für 100 NaS.

3) $2CaS + 2CaO$ geglüht. Kausticität 4,6°; Sulfuration 05 für 100 NaS.

4) Frischer Auslaugungsrückstand. Kausticität 5,3°; ulfuration 0,26 für 100 NaS.

Aus diesen Versuchen ergeben sich folgende Schlüsse.

1) Eine einfache Mischung von 2 Aeq. CaS mit 1 Aeq. aO bildet ohne vorheriges Glühen kein Calciumoxysulfür.

2) Erhitzt man die Mischung 1) stark, so entsteht das xysulfür.

3) Die Zusammensetzung des Calciumoxysulfürs ist CaS,CaO, weil bei Gegenwart einer grösseren Menge CaO ese nicht mit in Verbindung tritt, sondern als freier Kalk irkt.

4) Das Oxysulfür 2CaS,CaO ist im Auslaugungsrückstand thalten.

Zwei Analysen von Auslaugungsrückstand, wobei alle lemente bestimmt wurden, haben gezeigt, dass unabhängig n CaS und CaO,CO_2 auch noch CaO vorhanden ist und zwar n Verhältniss von 2CaS zu 1CaO.

12,83 CaO gefunden im Auslaugungsrückstand No. 1 erdern 32,37 CaS; die Analyse gab 30,55.

10,94 CaO gefunden im Auslaugungsrückstand No. 2 erdern 28,17 CaS; die Analyse gab 29,55.

Auch die durch Salzsäure ausgetriebene CO_2 und H_2S rden bestimmt. *Die Analysen* gaben:

	No. 1.	No. 2.
Schwefelcalcium . . .	30,55	29,55
Aetzkalk	12,83	10,94
Kohlensaurer Kalk . .	15,41	16,97
Schwefelsaures Natron .	0,24	0,24
Schwefelnatrium . . .	2,64	2,35
Kohlensaure Magnesia .	1,76	1,13
Kieselsäure	5,60	1,00
Kohle		4,80
Thonerde	4,20	2,40
Eisenoxyd		1,60
Wasser	27,00	27,60
	100,23	98,58

Versuche im Grossen mit roher Soda haben von Neuem gezeigt, dass bei Verringerung der Kalksteinmenge unter das normale Verhältniss (gleiche Gewichte Kalkstein und schwefelsaures Natron) man Producte erhielt, welche Laugen lieferten, die viel zu reich an Schwefelnatrium waren und nicht industriell angewendet werden konnten.

Bei dieser Gelegenheit bemerkt der Vf., dass das Mangansulfür nach sehr kurzer Zeit an der Luft $^2/_3$ seines Schwefels frei werden lässt, während sich schwefelsaures Manganoxydul und Manganoxyd Mn_3O_4 bildet. Diese interessante Umwandlung ist von Wichtigkeit bei weiterer Benutzung der Sodarückstände nach E. Kopp's Verfahren.

LVIII.

Ueber Laurit, ein neues Mineral aus Borneo.

F. Wöhler theilt darüber Folgendes mit (Compt. rend. t. 62, p. 1059):

Das Mineral findet sich unter den Platinkörnern auf Borneo und scheint mit ziemlich viel Gold und Diamanten zusammen vorzukommen. Die dem Verfasser zur Untersuchung übergebene Quantität Rohmaterial (einige 30 Grm.) besteht aus kleinen abgeplatteten Flittern oder Kügelchen von Platin, unter welchen sich oft kleine Würfel oder sehr regelmässige Oktaëder von Platin finden; ferner kommen darin einzelne

ügelchen von Gold, rothe Körner von Zinnober und ziemlich el sehr kleine Körner eines schwarzen, aber sehr stark inzenden Minerals vor.

Dieses schwarze Mineral ist Rutheniumsesquisulfür, ver-ıden oder gemischt mit Schwefelosmium. Der Verfasser ınt es *Laurit*. Es ist das erste Beispiel einer natürlich kommenden Schwefelverbindung aus der Gruppe der Pla-netalle.

Der Laurit findet sich in kleinen Körnern oder Kügelchen ıt unter $^1/_2$ Mm. Grösse. Die meisten haben glänzende chen und sind wirkliche Krystalle, deren Grundform nach ·torius von Waltershausen ein reguläres Oktaëder ist. ·be und Glanz ist fast ganz so, wie beim krystallisirten englanz. Spec. Gew. = 6,99. Die Krystalle ritzen Quarz, l aber sehr spröde. Sie werden weder von Königswasser, h von schmelzendem sauren schwefelsauren Kali ange-ffen.

Durch Schmelzen mit Kalihydrat und Salpeter werden zersetzt und man erhält eine braune Masse, die sich in ısser vollständig mit prächtiger Orangefarbe löst. Die sung riecht nach Osmiumsäure, besonders nach dem Sät-en mit Salpetersäure, und giebt damit einen schwarzen ederschlag von Rutheniumsesquioxyd. Beim Erhitzen im ısserstoffstrom verliert das Mineral 31,79 p.C.

Die Analyse gab:

Ruthenium . .	65,18
Osmium . . .	3,03
Schwefel . .	31,79

Das Osmium wurde aus dem Verlust bestimmt, weil dem rfasser nur 0,3145 Grm. des Minerals zu Gebote standen. ne Menge muss grösser sein und die des Rutheniums ge-ger, weil das Ruthenium noch merkliche Mengen von Os-ım enthielt. Jedenfalls zeigt aber doch die Analyse, dass Laurit wesentlich Ruthensesquisulfür Ru_2S_3 ist, verbunden r gemischt mit Osmiumsulfür, welches vielleicht isomorph dem Ruthensulfür ist. Nimmt man an, dass der Laurit Osmium in der Form eines der Osmiumsäure, OsO_4, ana-en Sulfürs enthält, so könnte man seine Zusammensetzung

durch die Formel ausdrücken: $12(Ru_2S_3) + OsS_4$, welche erfordert:

Ruthenium . .	62,9
Osmium . . .	5,0
Schwefel . . .	32,1.

LIX.

Notizen.

1) Ueber einen Diamant mit veränderlicher Farbe.

Halphen legte der französichen Akademie der Wissenschaften einen Diamant von ungefähr 4 Grm. Gewicht vor, welcher im normalen Zustand eine weisse, in's schwach Bräunliche sich neigende Farbe hat, aber eine sehr schöne Rosafarbe annimmt, wenn er erhitzt wird und diese Farbe während 8 bis 10 Tagen behält, dann aber allmählich wieder die ursprüngliche Farbe annimmt.

Diese Veränderung kann beliebig oft mit dem Stein vorgenommen werden. Andere Diamanten zeigten sie nicht. Dagegen fand der Vf. einen Diamanten, welcher durch Reiben rosafarben wurde, diese Farbe aber sogleich wieder verlor. Nimmt man an, dass der 4 Grm. schwere Stein im normalen Zustande ungefähr 60,000 Frcs. werth ist, so kann man den Preis des rosa gefärbten Steins auf 150 — 200,000 Frcs. anschlagen. (Comp. rend. t. 62. p. 1036.)

2) Ueber das Curarin, den giftigen Bestandtheil des Curare.

W. Preyer (Compt. rend. t. 60, p. 1346) hat auf Veranlassung von Cl. Bernard drei verschiedene Proben von Curare untersucht und aus allen ein krystallisirbares Alkaloid abgeschieden, das giftiger als das Curare selbst ist. Er nennt dasselbe *Curarin* und ist bei seiner Darstellung wie folgt verfahren.

Das Curare, welches von den Indianern in Flaschenkürbissen oder kleinen thönernen Töpfen gesammelt und eingewird, um es besser zu conserviren, enthält in Folge usser dem eigentlichen Pflanzengift, Harz, Gummi und

Kalk. Um diese zu entfernen behandelt man das Curare zuerst mit Alkohol und dann mit Wasser. Beide Flüssigkeiten lösen das Curarin und seine löslichen Salze ziemlich gut. Alkohol löst aber nur $^1/_3$ oder $^1/_4$ vom Curare, während Wasser $^9/_{10}$ davon löst. Man behandelt deshalb das pulverisirte Curare nach dem Zusatz einiger Tropfen einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Natron mit kochendem absoluten Alkohol, destillirt den Alkohol ab und erschöpft dann den Rückstand mit Wasser. Das im Wasser unlösliche Harz kann dann abfiltrirt werden. Das Filtrat wird mit überschüssigem Quecksilberchlorid gefällt und der Niederschlag, welcher alles Curarin enthält, mit Wasser gewaschen, dann in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Man erhält nach dem Abfiltriren des Schwefelquecksilbers eine Lösung von salzsaurem Curarin. Wiederholt man mit derselben diese Fällung mit Quecksilberchlorid (oder auch Platinchlorid) mehrmals, so erhält man endlich eine fast farblose Lösung, aus welcher das Salz unter der Glocke der Luftpumpe krystallisirt.

Auch folgendes Verfahren ist vom Vf. angewendet worden. Nach Entfernung des Gummi und des Harzes aus dem Curare setzt man der wässerigen Lösung einige Tropfen Salpetersäure zu und fällt dann mit Phosphormolybdänsäure. Der voluminöse Niederschlag wird durch Barythydrat zersetzt, bei 100° getrocknet und mit absolutem Alkohol behandelt. Dieser zieht fast nur Curarin aus, welches durch Aether aus der alkoholischen Lösung gefällt wird. Man filtrirt rasch ab und behandelt die weissen Flocken auf dem Filter mit Wasser, weil sie sich in Berührung mit der Luft in braune, ölige Tropfen umwandeln. Die wässerige Lösung krystallisirt nur selten, wenn man aber den braunen Rückstand mit Chloroform behandelt, so erhält man eine farblose Lösung, welche beim Verdunsten in der Kälte farbloses krystallisirtes Curarin liefert.

Der Vf. hat auch das salzsaure, salpetersaure, schwefelsaure und essigsaure Curarin im krystallisirten Zustand erhalten. Von den unlöslichen Salzen ist nur das Chloroplatinat krystallinisch. Dieses Salz hat der Vf. auch allein analysirt, weil *sich die löslichen Salze* sowohl als das reine Curarin

beim Trocknen selbst in mässiger Temperatur bräunen. Die Analyse des Chloroplatinats führte zu der ungewöhnlichen Formel $C_{10}H_{15}N,PtCl_2$, in welcher also das Alkaloid ohne die Elemente der Chlorwasserstoffsäure direct mit Platinchlorid verbunden wäre. Der Vf. will deshalb noch nicht bestimmt sagen, ob dem Curarin die Formel $C_{10}H_{15}N$ zukomme, oder nicht vielmehr ein Multiplum derselben.

Auffallend ist, dass dieselbe Verbindung entsteht beim Vermischen von reinem oder von salzsaurem Curarin mit Platinchlorid.

Das Aequivalent des Chloroplatinats fand sich = 315,2; die Formel erfordert 318,7.

Immerhin geht aus den Analysen hervor, dass das Curarin sauerstofffrei ist und in dieser Beziehung also Aehnlichkeit mit dem Araribin zeigt, welches Kieth in der Rinde von *Arariba rubra* (Martius) entdeckte und auch als sauerstofffreies aber nichtsdestoweniger krystallisirbares Pflanzenalkaloid beschreibt. Während das Araribin aber flüchtig ist, scheint nach einigen Versuchen des Vf. das Curarin nicht flüchtig zu sein.

Das Curarin ist hygroskopisch und schmeckt ausserordentlich bitter; es krystallisirt wie seine löslichen Salze in vierseitigen Prismen. Base und Salze derselben sind farblos, löslich in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen; wenig löslich in Chloroform und Amylalkohol, unlöslich in wasserfreiem Aether, Benzol, Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff.

Das Curarin bläuet geröthetes Lakmus sehr schwach, die löslichen Salze röthen blauen Lakmus nicht. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Curarin prachtvoll und ziemlich bleibend blau; Strychnin giebt bekanntlich diese Färbung nicht. Saures chromsaures Kali und Schwefelsäure färben das Curarin ebenso wie das Strychnin, nur ist die violette Farbe viel beständiger. Concentrirte Salpetersäure färbt das Curarin purpurroth.

Demnach kann das Curarin ziemlich leicht in Vergiftungsfällen aufgefunden werden. Man verdampft die Masse, zieht mit absolutem Alkohol aus, verdunstet diese und setzt nun

einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure zu. Die blaue Farbe beweist die Gegenwart von Curarin.

Was die Pflanze anlangt, aus welcher das Curare gewonnen wird, so müssen es mehrere Arten sein, welche dieses Gift liefern, sonst kann man sich die verschiedenen Angaben, die darüber schon vorhanden sind, kaum erklären. Eine dieser Pflanzen scheint *Paullinia cururu* zu sein. Cl. Bernard gab dem Vf. drei kleine trockene Früchte dieser Pflanze, aus welchen derselbe durch Behandeln mit angesäuertem Wasser, Absättigen des rothen Filtrats mit kohlensaurem Natron, Verdampfen und Ausziehen des amorphen Rückstandes mit absolutem Alkohol eine Substanz von basischer Natur abschied, welche einen speciellen Geruch hatte und in ihren physiologischen Eigenschaften nicht vom Curarin zu unterscheiden war.

---

3) Ueber verglaste Photographien.

Das Verfahren von Maréchal und Tessié du Motay, Photographien auf Glas, Email, Lava, Porcellan, Steingut etc. zu erzeugen, zerfällt in zehn Operationen (Compt. rend. t. **60**, p. 1239).

1) Man löst in 100 Th. Benzol 4 Th. Kautschuk und setzt zu dieser Lösung 1 Th. gewöhnliches in Aether gelöstes Collodium. Diese Lösung giesst man auf die Platte, auf welcher die Photographie eingebrannt werden soll und lässt an freier Luft oder in einem Luftbade trocknen, bis sich eine fest anhaftende Haut gebildet hat.

2) Auf diese erste Schicht wird jodirtes Collodium gegossen, welches sich mit dem ersten Häutchen innig vereinigt.

3) Die Platte wird nun ins Silberbad getaucht und alsdann das Bild in der Camera oder im Copirrahmen darauf erzeugt.

4) Das Bild wird auf bekannte Weise hervorgerufen.

5) Es wird fixirt durch aufeinanderfolgende Einwirkung zweier Bäder, von welchen das erste eine Lösung von Jodid Cyankalium, das zweite nur Cyankalium enthält.

6) Darauf wird das Bild einige Minuten in eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, Pyrogallussäure oder irgend einem anderes die Silbersalze reducirendes Mittel getaucht.

7) Und nun durch ein saures Bad von salpetersaurem Silber verstärkt. Bilder, welche im reflectirten Lichte gesehen werden sollen, erfordern 4—6, durchsichtige Bilder 12—15 solcher Bäder. Während dieser Operation werden die Bilder 3—4 mal abwechselnd mit den erwähnten Jodcyanür- und Cyanürlösungen gewaschen und dann mit einem unter 6) erwähnten Reductionsmittel behandelt.

Durch die aufeinanderfolgende Anwendung der Jodcyan- und Cyanalkalilösungen wird das nicht adhärirende Silberpulver, welches jedes Verstärkungsmittel auf der ganzen Oberfläche des Bildes erzeugt, vollständig gelöst, ohne dass das ursprüngliche Bild angegriffen wird, welches sich allein verstärkt. Dieses pulverförmige oder nicht vollständig reducirte Silber würde der Einwirkung der Hyposulfite, dem Ammoniak oder dem Cyankalium allein widerstehen. Die Waschungen mit dem reducirenden Mittel erhöhen die Wirkung des Verstärkungsbades bedeutend, indem sie die Oberfläche der metallisirten Schicht immer wieder neutral oder sauer machen.

8) Das auf solche Weise behandelte Bild wird nun während einer oder mehrerer Stunden in ein Bad gebracht von Platinchlorid oder salpetersaurem Platin oder abwechselnd in Goldchlorid und salpetersaures Platin oder nur in Goldchlorid. Dadurch wird das Silber des Bildes zum Theil durch Platin, Platin und Gold oder durch Gold allein ersetzt und die Farbe des Bildes nach dem Einbrennen bedingt. Platinchlorid oder salpetersaures Platin liefern grünlich schwarze Bilder, Chlorgold und dann noch salpetersaures Platin geben schwarze und Chlorgold allein liefert goldgelbe Bilder.

9) Das mit Platin- oder Goldlösung behandelte Bild wird mit Alkalicyanür oder stärkstem Ammoniak gewaschen, dann mit Kautschuck- oder Gutta-Perchafirniss übergossen und in der Muffel geglüht.

10) Nachdem dadurch die organischen Substanzen entfernt sind, wird das Bild mit einem kieselsäure- oder borsäurehaltigen Flussmittel bedeckt und in der Rothgluth bis zum Verglasen erhitzt.

4) Gleichzeitige Einwirkung von Licht und von Sauerstoffsalzen auf das violette Silberchlorür, ein Mittel für die Photographie, die natürlichen Farben auf Papier zu erhalten.

Das violette Silberchlorür, welches sich im directen Sonnenlichte nur sehr langsam und unvollständig färbt, wird sehr schnell verändert, selbst in diffusem Licht, wenn man es mit Kalibichromat, freier Chromsäure oder salpetersaurem Iran behandelt. Salpetersaures Silber würde ebenso wirken, indem es sich aber zersetzt und schwarz wird, verschwindet das Bild.

Nach vielen Versuchen hat L. A. Poitevin (Cpt. rend. 61, p. 1111) gefunden, dass es am besten ist, wenn man das violette Silberchlorür so mit Lösung von Alkalibichromat behandelt, dass es im weissen Licht weiss wird und in den verschiedenen darauf wirkenden Strahlen entsprechende Farben annimmt. Zu diesem Zwecke wird photographisches Papier mit einer Schicht violetten Silberchlorürs bedeckt, wie es durch Einwirkung von Licht auf weisses Chlorsilber bei Gegenwart eines reducirenden Salzes entsteht. Alsdann wird auf das Papier eine Lösung gebracht, welche aus 1 Vol. einer gesättigten Kalibichromatlösung, 1 Vol. einer gesättigten Kupfervitriol- und 1 Vol. einer 5 procent. Chlorkaliumlösung besteht, und nun das Papier getrocknet und vor Licht geschützt aufbewahrt. Es bleibt in diesem Falle mehrere Tage brauchbar. Das doppelt chromsaure Kali ist dabei das wichtigste Salz, man könnte es auch, aber ohne Vortheil, durch Chromsäure ersetzen. Der Kupfervitriol beschleunigt die Reaction und das Chlorkalium schützt die weissgewordenen Stellen.

Glasmalereien gegenüber dauert die Exposition bei directem Licht nur fünf bis zehn Minuten. Die Dauer ist natürlich abhängig von der grösseren oder geringeren Durchsichtigkeit der Platte; übrigens kann das Entstehen des farbigen Bildes genau verfolgt werden.

Für die Anwendung in der Camera obscura ist dieses Papier nicht empfindlich genug, man kann aber im Vergrösserungsapparat oder Sonnenmikroskop Bilder darauf erzeugen.

Um die Bilder aufzubewahren genügt es, sie mit durch Chromsäure etwas angesäuertem Wasser zu waschen, sie dann mit einer Quecksilberchloridlösung zu behandeln und endlich mit einer Lösung von salpetersaurem Blei, dann mit Wasser auszuwaschen. In diesem Zustand verändern sie sich nicht, wenn sie vor dem Lichte geschützt sind, bräunen sich jedoch im directen Sonnenlichte.

---

5) Ueber ammoniakalische Kupfercyanürverbindungen.

In Bezug auf seine frühere Mittheilung über die Kupfercyanverbindungen (s. dies. Journ. **95**, 252) zeigt nunmehr A. Lallemand (Compt. rend. t. **60**, p. 1142), dass das von ihm untersuchte violette Salz, welches sich aus einer Lösung von Kupfercyanür in Cyankalium ausscheidet, ein ganz anderes ist, als das von Schiff und Bechi (d. Journ. **95**, 254) beschriebene. Letztere erhielten verschiedene violette Salze beim Auflösen von Kupfercyanür in Ammoniak und Kochen dieser Lösung an der Luft, und nehmen an, dass dieselben Gemenge zweier Cyanüre, Cuprosonium- und Cupriconiumcyanür, sind und ihre Farben nicht, wie Lallemand angab, einer Beimengung von Kupfereisencyanür verdanken. Auch ist nach Schiff und Bechi das Kupfereisencyanür in Salpetersäure unslöslich, was Lallemand in seiner neueren Abhandlung auch zugiebt.

Lallemand erinnert zunächst nochmals daran, dass die Niederschläge, welche Kupfersalze in alkalischen Cyanüren hervorbringen, aus krystallisirten Doppelcyanürverbindungen bestehen. Der mit Cyankalium erhaltene ist gelblich weiss, sehr wenig in kaltem Wasser löslich und hat die Formel $CyK + 2CyCu_2$. Diese Formel, welche von einzelnen Chemikern angezweifelt wurde, ist nach der der Ferrocyanverbindungen gebildet und giebt eigentlich ein neues Beispiel für die Fähigkeit des Cyans, eine dreiatomige Gruppe zu bilden. Die von Rammelsberg 1859 beschriebenen Kupfer-Kali-Cyanverbindungen, welche zwei- und selbst sechsmal mehr Cyankalium enthalten, sind sehr löslich, schwer krystallisirbar und entstehen auf ganz andere Weise, als das Salz

des Verfassers, haben also gar keine Aehnlichkeit mit dem Salz $CyK + 2CyCu_2$.

Das Cyanammonium verhält sich ebenso gegen Kupfersalze, wie das Cyankalium. Das Doppelcyanür, $CyNH_4 + 2CyCu_2$, welches der Niederschlag enthält, ist aber sehr wenig löslich und konnte nur durch Lösen von Kupfercyanür in Cyanammonium und Hinstellen der Lösung an die Luft im reinen Zustand erhalten werden. Es ist fast farblos, wenn es rein und krystallisirt ist. Die grüne oder braune Farbe, welche es manchmal zeigt, rührt von Beimengungen her, welche sich bei freiwilliger Zersetzung der Cyanammoniumlösung an der Luft bilden. Ein solches gefärbtes Zersetzungsproduct ist das vom Verfasser früher beschriebene violette Salz. Es bildet perlmutterartige sehr glänzende Schüppchen von sehr schöner violetter Farbe und löst sich in kaltem Ammoniak anfangs farblos; die Lösung wird aber an der Luft dunkelblau und scheidet ein neues Salz ab. Bei 120° verliert das Salz seinen Glanz und wird ziegelroth, ebenso wird es durch ein Paar Tropfen verdünnte Schwefelsäure gefärbt. Bei Behandlung mit kalter Salpetersäure löst sich das Kupfercyanür und es bleibt eine kleine Menge eines dunkelrothen Pulvers von Kupfereisencyanür zurück, welches also, wie schon Schiff und Bechi angaben, in Salpetersäure unlöslich ist.

Das Kupfereisencyanür entsteht theils durch den häufigen Gehalt der Alkalicyanüre an Ferrocyankalium, theils dadurch, dass die Kupfersalze selten ganz frei von Eisen sind. Daher erhält man das Kupfercyanür gewöhnlich rosa oder purpurn gefärbt und einige Chemiker, z. B. Meillet, haben sogar deswegen geglaubt, bei Zersetzung des Cyanbaryums mit Kupfersalzen entstehe Purpursäure. Dass übrigens Schiff und Bechi ein ganz anderes Salz untersucht haben, geht nach Lallemand schon aus der Zusammensetzung der Flüssigkeit hervor, aus welcher sich sein Salz gebildet hat. Diese Flüssigkeit enthielt den rohen Niederschlag, wie ihn Cyankalium in Kupfersalzen hervorbringt, Cyankalium, schwefligsaures Natron und Ammoniak, und stand mehrere Jahre in einer mit eingeschliffenem Stöpsel verschlossenen Flasche, *so dass die Luft nur* schwierig zutreten konnte.

Beim Auflösen von Kupfercyanür in Ammoniak unter Zutritt der Luft und Abdampfen in der Kälte erhielt der Verfasser nicht wie Schiff und Bechi das violette Salz, sondern dunkelblaue Prismen, stets gemischt mit grünen Krystallen. Löst man den durch Cyankalium oder Cyanammonium in Kupfersalzen entstehenden Niederschlag in einem Gemisch von Cyankalium und Cyanammonium, so entstehen nach einigen Tagen feine, mehr oder weniger dunkelgrün gefärbte Nadeln von krystallisirten Doppelsalzen. Alle diese krystallinischen Producte sind Gemenge, wie das Mikroskop deutlich zeigt. Eines dieser Salze, welches hellgrün gefärbt war und ziemlich homogen zu sein schien, enthielt 49,80 p.C. Cu und hatte auch seinen Eigenschaften nach die Zusammensetzung: $CyNH_4$,CyCu,$CyCu_2$. In keinem Falle also entstand das früher beschriebene violette Salz wieder.

---

6) Verbindungen des Selens mit Zinn.

Ueber die zuletzt von Little und von Uelsmann untersuchten Verbindungen des Selens mit Zinn (s. dies. Journ. 79, 254 und 82, 508) giebt R. Schneider folgende Erörterungen, resp. Berichtigungen (Pogg. Ann. 127, 624).

Das *Einfach-Selenzinn* erhält man auch und zwar in kleinen lebhaft glänzenden Krystallen neben braunem Pulver, wenn das durch Zusammenschmelzen von Selen und Zinn dargestellte Rohproduct in schmelzendem wasserfreien Zinnchlorür gelöst und der erstarrte Kuchen mit salzsaurem und schliesslich mit reinem Wasser behandelt wird. Auch gelangt man zu demselben Ergebniss, wenn in schmelzendem Zinnchlorür gepulvertes Selen gelöst wird.

Die kleinen metallglänzenden stahlgrauen Prismen des Zinnselenürs haben die Zusammensetzung SnSe, das spec. Gew. = 5,24, werden durch Salzsäure nur sehr langsam und unvollkommen, durch Salpetersäure etwas schneller und vollkommen, durch Königswasser leicht und vollständig zersetzt. Sie werden durch Erhitzen mit einem gleichen Aequivalent Jod in Zinnjodid und Zweifach-Selenzinn, mit 2 Aeq. Jod in Zinnjodid und Selen zerlegt und man kann mittelst Schwefel-

kohlenstoff das Zinnjodid aus ihnen und krystallisirt erhalten. Aehnlich ist das Verhalten gegen Brom.

Zweifach-Selenzinn, $Sn\,Se_2$, erhält man entweder auf die oben angeführte Weise, wenn gewisse, vom Verfasser specificirte Vorsichtsmaassregeln innegehalten werden, oder durch Fällen einer Zinnchloridlösung mittelst Selenwasserstoffs, wie schon bekannt. Das mittelst Jods dargestellte Zinnselenid ist ein dunkel rothbraunes, undeutlich krystallinisches Pulver von 4,85 spec. Gew., welches von Wasser, verdünnten Säuren gar nicht, selbst von kochender concentrirter Salzsäure kaum angegriffen, durch Salpetersäure und Königswasser aber zersetzt wird. Auch heisse englische Schwefelsäure löst etwas davon mit olivengrüner Farbe und giebt bei Zusatz von Wasser rothes Selen, während schwefelsaures Zinnoxyd in Lösung bleibt.

Mit Jod giebt es keine Verbindung entsprechend der des Zinnsulfürs, eben so wenig mit Brom.

---

7) Ueber Magnesium.

Als Beitrag zur Kenntniss dieses Metalls liefern A. Wanklyn und T. Chapman Folgendes (Journ. Chem. Soc. [2] IV. Mai 1866, p. 141).

Das käufliche Metall in der Gestalt der zum Magnesiumlicht jetzt meist angewandten Bänder ist ungewöhnlich rein und entwickelte so viel Wasserstoff, dass stets etwas mehr als 100 p.C. für die angewandte Probe sich berechneten.

Gegen Halogene ist das Magnesium ziemlich indifferent, denn von Jod in weingeistiger Lösung wird es fast gar nicht, von Chlorgas nicht unmittelbar und von Brom gar nicht angegriffen.

Mit Quecksilber bildet es ein Amalgam, wenn das Quecksilber zuvor bis nahe zu seinem Kochpunkt erhitzt wird, und zwar unter heftiger Reaction. Ein solches Amalgam, welches nur $^1/_{200}$ Magnesium enthält, läuft an der Luft sogleich an, erhitzt sich mit Wasser befeuchtet und zersetzt Wasser sehr heftig, viel energischer als Natriumamalgam und als reines Magnesium.

Auch bei gewöhnlicher Temperatur — entgegen Phipson's Behauptung — verbindet sich Magnesium mit Quecksilber, jedoch langsam.

---

8) Das Lösungsvermögen des Schwefelkohlenstoffs gegenüber einer grossen Anzahl unorganischer Stoffe hat G. Gore untorsucht (Phil. Mag. [4], **30**, No. 205, p. 414). Die Versuche erstreckten sich auch auf in ihrem Verhalten schon bekannte Stoffe. Ihr Resultat ist folgendes:

Bekanntlich löst von den Metalloiden Schwefelkohlenstoff Phosphor, Schwefel, Selen, Brom und Jod, von den Metallen keins, aber letztere haben die Tendenz, dem Sulfid Schwefel zu entziehen.

Es lösen sich ferner leicht die Chloride, Bromide und Jodide von Phosphor, Arsen, Antimon, Schwefel und Selen, ferner Wasserstoffübersulfid. Es mischt sich Schwefelkohlenstoff leicht mit den Chloriden des Titans und Zinns.

Die Lösung des Phosphors in Kohlensulfid wirkt besonders desoxydirend, namentlich auf Schwefelsäure, Molybdänsäure, Chromsäure und Kupfersalze. Die des Jods ist besonders oxydirend. Die speciellen Reactionen hat der Vf. nicht studirt, sondern sich begnügt festzustellen, dass wasserfreie Lösungsmittel chemische Wechselwirkung vermitteln können.

---

9) Schwefelkalium-Schwefelquecksilber.

Eine neue Verbindung dieser beiden Schwefelmetalle hat R. Schneider (Pogg. Ann. **127**, p. 488) beobachtet in einem Gefäss, in welchem das Brunner'sche Salz, $\dot{K}\dot{H}g + 5\dot{H}$, unter starker Kalilauge lange Zeit aufbewahrt worden.

Das Salz bildet olivengrüne perlglänzende Blättchen, die sich durch Wasser sofort zersetzen, daher von dem beigemengten Brunner'schen Salz nur durch Schlämmen mit der Kalilauge und schliesslich schwaches Erwärmen getrennt werden können, indem sich das Brunner'sche Salz in der Lauge löst, das olivengrüne aber nicht.

Die neue Verbindung hat die Formel, $KS.2HgS$, erscheint *unter* dem Mikroskop in Gestalt dunkelgelbdurchsichtiger

rhombischer sechsseitiger Tafeln, zersetzt sich mit heissem Ammoniak oder Kali, schmilzt und zersetzt sich in höherer Temperatur.

---

10) Einwirkung der Salpetersäure und salpetrigen Säure auf Sulfocyanide.

Gelegentlich der Untersuchung einer Probe kohlensauren Kalis auf Eisen machte E. Davy (Phil. Mag. [4] **30**, No. 202, p. 228) die Beobachtung, dass Zusatz von Rhodankalium zu der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung eine intensive Röthung hervorrief, ohne dass eine Spur Eisen anwesend war.

Es zeigte sich bald, dass diese Reaction durch die Salpetersäure oder genauer gesagt, durch salpetrige Säure, die sich aus ersterer gebildet hatte, auf das Schwefelcyankalium bewirkt war. In der That entsteht bei Zusatz von Salpetersäure zu einer Rhodankaliumlösung, namentlich bei Anwendung gelinder Wärme, eine so dunkel blutrothe Flüssigkeit, dass man leicht auf den Verdacht der Anwesenheit von Eisenoxyd kommt.

Indessen giebt es doch leichte Unterscheidungsmerkmale, um zu entscheiden, ob die rothe Farbe durch Eisensulfocyanid oder nicht veranlasst sei. Denn 1) ist die durch salpetrige Säure entstehende rothe Verbindung, welche der Vf. nicht genauer zu untersuchen vermochte, sehr unbeständig und verschwindet schnell beim Erhitzen, was bei der Eisenverbindung nicht geschieht. 2) verwandelt der Zusatz von gelbem Blutlaugensalz die rothe eisenhaltige Lösung sofort in eine tief blaue, die eisenfreie in eine hellgelbe. 3) zerstören die Alkalien die rothe Farbe und fällen aus der eisenhaltigen Lösung Eisenoxyd, aus der eisenfreien farblos gewordenen nichts. 4) wird die rothe eisenfreie Verbindung sehr leicht aus der wässerigen Lösung in Chloroform, Benzin und Schwefelkohlenstoff aufgenommen, worin Eisensulfocyanid sich nicht löst, auch in Aether, aber in diesem löst sich auch etwas Eisenrhodanid auf.

So wie Schwefelcyankalium, so verhalten sich auch die Sulfocyanide des Natriums, Ammoniums und Silbers, wahrscheinlich alle löslichen oder zersetzlichen Sulfocyanide.

---

11) Neue Entstehungsweise organo-metallischer Verbindungen.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt das Natriumäthyl und Zinkäthyl gegen Quecksilber und A. Wanklyn benutzt dieses, um andere analoge Verbindungen darzustellen. (Journ. Chem. Soc. [2] 4. April 1866. p. 128.)

Wird die Verbindung von Natrium-Zinkäthyl im Wasserbad mit Quecksilber und Zink erhitzt, so zerlegt sie sich sofort in Natriumamalgam und Zinkäthyl.

Erhitzt man dieselbe mit Quecksilber und Magnesium, so erstarrt die Masse zu einem Gemenge von Natriumamalgam und Magnesium-Zinkäthyl, welches an der Luft Feuer fängt.

Wenn Natriumäthyl mit Quecksilber und Kupfer oder Eisen oder Silber erhitzt wird, bildet sich nur Quecksilberäthyl.

Die leichte Zersetzbarkeit der selbst die positivsten Metalle enthaltenden organo-metallischen Körper durch Quecksilber erregt in dem Verfasser den Verdacht, dass mehrere Dampfdichten, welche nach Gay-Lussac's Methode bestimmt sind, den Fehler haben, dass das Gas eine organo-Quecksilberverbindung beigemengt enthielt. Dahin möchten z. B. die ganz abweichenden Dampfdichten des Aluminiumäthyls und -methyls, von Buckton und Odling bestimmt, zu rechnen sein.

---

12) Ueber die Bildung der mineralischen Kohlenwasserstoffe bemerkt Berthelot (Compt. rend. t. 62, p. 949) mit Bezugnahme auf eine Ansicht von Daubrée, nach welcher im Erdinnern freie Alkalimetalle vorhanden sein sollen, dass die überall ins Erdinnere eindringende Kohlensäure beim Zusammentreffen mit deren Metallen in der Glühhitze Acetylüre geben müsse, wie aus seinen Versuchen hervorgeht, und dass dasselbe beim Zusammenkommen von kohlensauren Erden mit den Metallen stattfinden müsse. Die Acetylüre würden dann in Berührung mit Wasserdampf freies Acetylen geben, welches aber nicht bestehen kann, sondern sich zu theerähnlichen Producten umwandelt.

---

13) Ein neues Acetylradical,

Mercuracetyl bespricht Berthelot (Compt. rend. t. 62, p. 909). Das Oxyd desselben wird erhalten durch Zusatz von Ammoniak zu einer Lösung von rothem Quecksilberjodid in Jodkalium. Die klare Flüssigkeit wird in ein mit Acetylen gefülltes Gefäss gebracht, wobei sich unter Absorption des Gases ein weisser glänzender krystallinischer Niederschlag bildet, dem sauren margarinsauren Kali ähnlich. Zur Entfernung der Ammoniakquecksilberverbindungen wird derselbe mit concentrirter Jodkaliumlösung ausgewaschen und liefert so ein weisses, äusserst explosives Pulver, das neue Acetylenderivat.

---

14) Ueber pikrinsauren Aether.

Der von Mitscherlich beschriebene Aether kann nach H. Müller und J. Stenhouse (Journ. Chem. Soc. [2] IV. Juni 1866. p. 235) auf die von ihm angegebene Weise (Lehrbuch p. 222) nicht dargestellt werden. Dagegen erhielten ihn die Verfasser leicht durch Wechselzersetzung des pikrinsauren Silberoxyds mit Jodäthyl.

Das pikrinsaure Silber gewinnt man durch Kochen von kohlensaurem Silber mit Pikrinsäure in schönen glänzend gelben Nadeln und diese übergiesst man mit 5 Th. Jodäthyl, wartet ein wenig und erwärmt dann einige Minuten im Wasserbad, worauf das überschüssige Jodäthyl abdestillirt wird.

Aus dem Rückstand zieht kochender Alkohol den pikrinsauren Aether aus und lässt ihn beim Erkalten in langen Nadeln fallen. Durch mehrfaches Umkrystallisiren und Waschen mit Wasser erhält man den Aether rein. Er ist farblos mit schwachem Stich ins Gelbliche und färbt sich am Licht, löst sich ein wenig in kochendem Wasser, auch in Jodäthyl, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Schmelzpunkt 78°, 5 C., Erstarrungspunkt 73°. Zersetzt sich unter vorgängigem Schmelzen und schwacher Verdunstung. Zusammensetzung: $C_8H_7N_3O_7 = C_2H_5, C_6H_2N_3O_7$.

---

15) Oxypikrinäther (Styphninäther).

Diesen Aether stellte J. Stenhouse auf folgende Weise dar (Journ. Chem. Soc. [2] 4, Juni 1866, p. 236).

Die Styphninsäure wurde aus dem concentrirten wässerigen Auszug des Sapanholzes (Rothholz, Japanholz, *Caesalpinia sap.*, rothes Sandelholz) mittelst Salpetersäure bereitet. Die aus der eingedampften Lösung abgeschiedene rohe Styphninsäure sättigt man kochend mit kohlensaurem Kali, krystallisirt das abgesetzte Kalisalz um und zersetzt es in heisser Lösung durch Salpetersäure.

Die so erhaltene reine Styphninsäure zersetzt sich mit Chlorkalk in Kohlensäure und Chlorpikrin, mit salzsaurem und chlorsauren Kali in Chlorpikrin ohne Spur von Chloranil und ist darum wesentlich von der Pikrinsäure verschieden, nicht wie Erdmann meint eine oxydirte Pikrinsäure. (Ist nicht oxydirte Pikrinsäure auch wesentlich verschieden von der Pikrinsäure? D. Red.)

Der Oxypikrinsäureäther wurde aus dem Silbersalz mittelst Jodäthyl bereitet und das Silbersalz durch Wechselzersetzung des styphninsauren Kalis mit Silbernitrat. Die Darstellungsweise des Aethers war ganz die des pikrinsauren (s. die vorstehende Notiz [14]). Die alkoholische Lösung des Styphninäthers setzt diesen beim Erkalten in langen Blättern ab, die anfangs farblos, am Licht schnell orangebraun werden, bei 120°,5 schmelzen und höher erhitzt unter theilweiser Zersetzung sich verflüchtigen. Unlöslich in Wasser ist er nur spärlich in Schwefelkohlenstoff, aber leicht in Alkohol und Aether und noch besser in Benzol löslich. Mit Kalilauge erhitzt zersetzt er sich in Alkohol und styphninsaures Kali.

Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_6HN_3O_6\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2$.

Der chrysamminsaure Aether, auf dieselbe Weise bereitet, krystallisirt in Nadeln.

---

16) Ueber Amylverbindungen aus dem Steinöl.

Nachdem Schorlemmer beobachtet hatte, dass der Oenanthylwasserstoff aus dem Petroleum ein höheres speci-

ches Gewicht hatte, als der aus der Azelainsäure, und dass nige dieser isomeren Abkömmlinge verschiedene Siedeunkte hatten, suchte er zu erforschen, ob überhaupt die eichen isomeren Verbindungen aus verschiedener Quelle fferiren und wählte dazu Glieder des Amylalkohols sowohl s dem Petroleum wie aus dem Fuselöl (durch Gährung also) rgestellt. (Proceed. of the Royal Soc. **15**, No. 84, p. 131.)

Es ergab sich Folgendes.

	aus dem Fuselöl		aus dem Petroleum	
	Siedepunkt	Spec. Gew.	Siedepunkt	Spec. Gew.
C_5H_{12}			34° C.	0,6263 bei 17°
$C_5H_{11}Cl$	101° C.	0,8750 bei 20° C.	101° C.	0,8777 „ 20°
C_5H_{11},C_2H_3O,O	140° C.	0,8733 „ 15° C.	140° C.	0,8752 „ 15°
$C_5H_{12}O$	132° C.	0,8148 „ 14° C.	132° C.	0,8199 „ 14°

Demnach zeigen sich blos höchst unbedeutende Differenzen im specifischen Gewicht, wahrscheinlich durch sehr geringe fremde Beimengungen veranlasst, und man kann eine völlige Identität der Amyl-Verbindungen aus Erdöl und aus Fuselöl annehmen.

---

17) Die Eigenschaften des essigsauren Natrons

hat Jeannel (Compt. rend. t. **62**, p. 834) zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht.

Es beginnt bei 58° zu schmelzen, wird bei 75° völlig flüssig und siedet bei 123°, wobei es sich um 0,079 seines Volumens ausdehnt.

Bei langsamen Abkühlen der geschmolzenen Masse an freier Luft krystallisirt das Salz in prismatischen Nadeln bei 58°, welche Temperatur während der Dauer des Krystallisirens constant bleibt. Da diese Temperatur vom Luftdruck unabhängig ist, so würde sich das geschmolzene und wieder erstarrende essigsaure Natron gut zur Prüfung und Construction von Thermometern eignen. Beim Erkalten in einem geschlossenen oder mit Feuchtigkeit gesättigten Raume krystallisirt hingegen das Salz selbst bei 0° nicht, sondern liefert dann eine weiche durchscheinende Masse, unter der sich noch etwas Flüssigkeit befindet. Setzt man es nun der Luft oder der *Berührung mit einem festen* Körper aus, bringt z. B. einen

Krystall von essigsaurem Natron hinein, so verwandelt es sich sofort in prismatische Nadeln und wird weiss und undurchsichtig. Hierbei wird viel Wärme frei, bei 200 Grm. stieg das Thermometer von 11° auf 54°, während es sich um 0,017 seines Volumens bei 0° zusammenzog. 100 Grm. geschmolzenen und bei Luftabschluss auf 0° erkalteten Salzes schmolzen 36 Grm. Eis in dem Calorimeter von Lavoisier, 100 Grm. auf 59° erhitzt schmolzen bis zum Erkalten auf 0° 115 Grm. Eis. 100 Grm. essigsaures Natron in 200 Grm. Wasser unter Umrühren rasch gelöst, bringen eine Temperaturerniedrigung von 12° auf 0° hervor.

Bei länger fortgesetztem Sieden steigt die Temperatur von 123°, je mehr Wasser verdampft; lässt man eine Lösung, welche bei 130° siedet, unter Luftabschluss erkalten, so bleibt das Salz in dem veränderten Zustande, bei Luftzutritt oder Zusatz einiger Tropfen Wasser dehnt es sich wieder aus und zersprengt das Gefäss, eine Erscheinung, die ausserdem noch besonders bei Alaun sehr auffällig ist.

Das zu einer 59° übersteigenden Temperatur erhitzte und unter Luftabschluss gekühlte Salz ist an der Luft sehr zerfliesslich, während das gewöhnliche krystallisirte essigsaure Natron dabei verwittert.

Taucht man eine Glasschale in essigsaures Natron, welches ohne Zusatz von Wasser geschmolzen worden ist, so zerfliesst nach dem Herausnehmen der Schale das daran hängen gebliebene und erstarrte Salz sehr bald, schüttet man dasselbe Salz in ein Porcellangefäss, so erstarrt es augenblicklich zu einer krystallinischen Masse, ohne im Geringsten zerfliesslich zu sein.

Krystallisirtes essigsaures Bleioxyd schmilzt bei 56,26° und kann bis auf 30° herab geschmolzen erhalten werden, wo es jedoch alsdann von selbst, ohne äusseren Anstoss unter Erhöhung der Temperatur auf 56,25° krystallisirt. Das Gleiche findet bei krystallisirtem phosphorsauren Natron statt, welches bei 41° schmilzt und bis 31° unter Luftabschluss geschmolzen erhalten werden kann.

18) Ueber die Perjodide organischer Basen.

Im Anschluss an seine früheren Mittheilungen (dies. Journ. **96**, 371) giebt W. A. Tilden einige Notizen über Verbindungen des Jods und Chlors mit organischen Basen (Journ. Chem. Soc. [2] **4**, Mai 1866, p. 145).

Diese Verbindungen entstehen durch Zusatz einer wässerigen Chlorjodlösung zu der salzsauren Lösung der Base, wobei ein gelblicher krystallinischer Niederschlag entsteht, der in einigen Fällen aus Salzsäure umkrystallisirt werden kann, in den meisten aber sich zersetzt, eben so mit Wasser.

Teträthylammonium giebt farnkrautartige Krystalle des regulären Systems $(C_2H_5)_4NCl_2J$, die sich in Salzsäure leicht lösen und gegen Reagentien wie Chlorjodlösung verhalten.

Triäthylamin liefert Nadeln, die aber zu leicht zersetzlich sind.

Caffein giebt sehr leicht schöne Krystalle $C_8H_{10}N_4O_2HCl_2J$.

Chinin und andere Alkaloide geben gelbe Niederschläge, die sich leicht dunkel färben.

Die rationelle Zusammensetzung stellt der Vf. entweder auf die Formel $\overset{III}{K}J_3$ oder auf $\overset{I}{K}J,JJ$.

---

19) Ueber die Chlor- und Brom-Substitute des Anilins.

Die gechlorten und gebromten Aniline wurden bekanntlich von Hofmann zuerst dargestellt aus den entsprechenden Chlor- und Bromsubstituten des Isatins. Neuerdings hat Mills eine bessere Methode beschrieben, welche in der Umwandlung des Acetanilids in Brom- und Chlor-Acetanilid und Destillation der letztern mit Kalihydrat besteht. Er lässt aber unentschieden, ob die auf diesem Wege gewonnenen Verbindungen mit denen Hofmann's identisch seien oder nicht.

P. Griess hat diese Zweifel gelöst (Journ. Chem. Soc. [2] **4**, 1866, p. 61) und gefunden, dass sowohl die isolirten Basen als deren Verbindungen völlig identisch seien, mag man sie nach Hofmann's oder nach Mills's Methode darstellen.

Das Bromanilin Hofmann's hat, wenn es nur gehörig gereinigt ist, den Schmelzpunkt 57°, wie das Mills's, und das letztere krystallisirt stets in Oktaëdern.

In gleicher Weise dient Mills's Verfahren auch ganz gut zur Darstellung des *Bibrom*- und *Bichlor-Anilins*. Das mit Wasser übergossene Acetanilid verwandelt sich durch Brom in eine röthliche harzige Masse, die sogleich mit Kalihydrat destillirt ölige Tropfen vom Bibromanilid liefert. Durch Lösen in Salzsäure trennt man das krystallinisch erstarrte Oel von etwas Tribromanilin, welches unlöslich ist, und falls sich noch Bromanilin beigemischt finden sollte, dampft man die salzsaure Lösung zur Trockne, wobei das salzsaure Bibromanilin seine Säure verliert und unlöslich wird, während das salzsaure Bromanilin sich nachher in Wasser löst. Aus Alkohol krystallisirt bildet das Bibromanilin Nadeln oder lange Tafeln. Sein Schmelzpunkt ist wie der von Hofmann angegebene 79,5° C. Auch das salzsaure Bibromanilin krystallisirt in derselben Form (Palmzweige) wie Hofmann angiebt. Die Zusammensetzung ist $C_6H_5Br_2N,HCl$. Mit Platinchlorid giebt es schöne gelbe Prismen $C_6H_5Br_2N,HCl + PtCl_2$.

Das Bichloranilin krystallisirt in weissen Nadeln, die kaum in Wasser, leicht in Alkohol oder Aether sich lösen. Das Platinchloridsalz desselben $C_6H_5Cl_2N,HCl + PtCl_2$ bildet gelbe Prismen, die durch Wasser unter Abscheidung der Base leicht zersetzt werden.

20) Ueber das Chlorophyll.

Von

E. Fremy.

(Compt. rend. t. 61, p. 188.)

Ich habe schon früher gezeigt, dass das Chlorophyll durch Einwirkung von Salzsäure und Aether in einen gelben, in Aether löslichen Farbstoff, das *Phylloxanthin*, und in einen blauen, in Salzsäure löslichen, das *Phyllocyanin* gespalten werden kann (s. dies. Journ. 87, 319).

Beide Farbstoffe konnten aber bisher noch nicht in völlig reinem Zustand erhalten werden. Bei weiteren Versuchen über diesen Gegenstand zeigte sich, dass auch schwächere Säuren als die Salzsäure, bei Gegenwart von Aether, diese Spaltung des Chlorophylls bewirken, dass aber auch hierbei eine Reindarstellung der Spaltungsproducte nicht

öglich ist. Das Gleiche gilt von der Anwendung verschie-
ner Gemenge von Alkohol und Wasser. Versuche mit Ge-
eben, welche etwa auf das Phylloxanthin oder Phyllocyanin
ne verschiedene Capillaranziehung ausüben könnten, waren
anz ohne Erfolg; es trat dabei gar keine Spaltung ein.

Dagegen gab die Einwirkung der verschiedenen Basen
teressante Resultate; es scheinen dabei hauptsächlich
reierlei Arten von Einwirkung einzutreten:

1) Die Hydrate gewisser Erdbasen, wie Magnesia und
amentlich Thonerde, mit einer alkoholischen Lösung von
hem Chlorophyll geschüttelt, geben *Lacke*, indem sie sich
it der grünen Substanz verbinden und lassen im Alkohol
ine gelbe Substanz und namentlich ein Fett gelöst, welches
as Chlorophyll immer begleitet und seine Reinigung so sehr
rschwert.

Die Thonerde kann daher zur Reinigung des Chloro-
hylls benutzt werden, denn der grüne Lack wird schon durch
ochenden Alkohol wieder zersetzt.

2) Die alkalischen Basen, wie Kali oder Natron, spalten
it Chlorophyll gekocht dasselbe wie die Säuren, verseifen
ber gleichzeitig die fetten Körper. Man erhält eine grüne
lüssigkeit, in welcher man die Gegenwart der Spaltungs-
roducte wohl nachweisen, dieselben aber nicht gut von ein-
nder trennen kann.

3) Die alkalischen Erden, wie Kalk, namentlich aber
aryt, verhalten sich am merkwürdigsten gegen Chlorophyll.
s wurde sowohl das noch in den Pflanzengeweben enthaltene,
ls namentlich das durch Thonerde gereinigte Blattgrün zu
en Versuchen verwendet. Kocht man dasselbe eine genügend
nge Zeit mit Barytwasser, so fällt das neutrale, im Wasser
nlösliche Phylloxanthin mit einem Barytsalz nieder, welches
as zweite Spaltungsproduct enthält, das ich *Phyllocyaninsäure*
ennen werde, weil es sich mit allen Basen verbindet.

Das Chlorophyll verhält sich also wie ein Fett gegen
tarke Basen; das Phylloxanthin, der neutrale gelbe Körper,
ntspricht dem Glycerin, die Phyllocyaninsäure entspricht
iner blaugrün *gefärbten Fettsäure*.

Nach vollendeter Spaltung wird die Masse mit Alkohol behandelt, worin sich das Phylloxanthin löst und durch Abdampfen krystallinisch daraus gewonnen werden kann.

Der phyllocyaninsaure Baryt wird mit Schwefelsäure zersetzt und die freie Säure durch Alkohol oder Aether ausgezogen.

Das Phylloxanthin ist neutral, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; es kann krystallisiren bald in gelben Blättern, bald in röthlichen Prismen, ähnlich dem zweifach-chromsauren Kali. Es besitzt eine stark färbende Kraft, mit der der Chromsäure vergleichbar. Die Farbe unterscheidet sich aber vollständig von der Farbe der meisten gelben Blumen, denn sie wird durch concentrirte Schwefelsäure prächtig blau, während die gelben Blumen dadurch roth werden.

Die Phyllocyaninsäure ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether mit olivengrüner Farbe, im reflectirten Licht mit bronzerother oder violetter Färbung. Alle ihre Salze sind braun oder grün, nur die der Alkalien sind löslich in Wasser. Die Säure löst sich in Schwefel- oder Salzsäure, je nach der Concentration mit grüner, röthlicher, violetter oder sehr schön blauer Farbe. Durch Ueberschuss von Wasser wird die Phyllocyaninsäure wieder ausgeschieden.

Die Existenz einer aus dem Chlorophyll abzuscheidenden Säure, welche durch Einwirkung gewisser Agentien grüne, violette und blaue Färbung annimmt, ist jedenfalls eine interessante Thatsache, die zur Erklärung der verschiedenen Färbungen des Chlorophylls in der Vegetation beitragen kann.

Das Chlorophyll ist demnach nicht als ein einfaches Gemenge einer gelben und einer blauen Substanz anzusehen, sondern als eigener grüner Farbstoff, welcher durch verschiedene Reagentien, namentlich aber durch die Wirkungen der Vegetation in Folge seiner grossen Veränderlichkeit verschiedene gefärbte Zersetzungsproducte liefert.

21) Ueber das Goëmin, eine neutrale Substanz aus dem Seetang (Fucus crispus).

Ch. Blondeau (Cpt. rend. t. **60**, p. 860) hat aus *Fucus crispus* einen neutralen, stickstoff- und schwefelhaltigen Körper ausgezogen und theilt darüber Folgendes mit:

Der an der Küste der Normandie und der Bretagne in grosser Menge wachsende Seetang wird vor seiner Verwendung mit Süsswasser ausgelaugt und dann während mehrerer Tage der Einwirkung der Luft und dem Lichte ausgesetzt. Es verliert dabei seine grüne Farbe und wird schön weiss, verbreitet während dieser Zeit aber einen starken Geruch, der im Allgemeinen an den der Seepflanzen erinnert.

In diesem Zustand ist der Seetang ohne Geruch und Geschmack; er kracht zwischen den Zähnen wie eine trockene Membrane, erweicht aber allmählich, zeigt jedoch auch dann keinen Geschmack. Beim Erhitzen riecht er ähnlich wie verbranntes Leder und giebt ammoniakalische Dämpfe. An Alkohol und Aether giebt dieser Fucus selbst nach anhaltendem Kochen nichts Lösliches ab; beim Kochen mit Wasser giebt er aber eine schleimige Flüssigkeit, welche beim Erkalten wie Gelée erstarrt.

Die durch Wasser aus dem Tange ausgezogene Substanz ist aber nicht Gelatine, denn sie wird weder von Gerbsäure, Alaun, noch von essigsaurem Silber gefällt; auch giebt sie beim Kochen mit Schwefelsäure kein Glykokoll. Um diese Substanz, welche der Verfasser *Goëmin* nennt und welche den Hauptbestandtheil des Seetanges bildet, rein zu erhalten, wird folgendes Verfahren eingeschlagen:

Der Tang wurde mehrere Stunden mit destillirtem Wasser gekocht, die schleimige Flüssigkeit durch Alkohol gefällt und der Niederschlag wieder in Wasser gelöst. Diese Lösung gab beim Abdampfen im Wasserbad dünne, durchscheinende, elastische Blätter, die ganz das Ansehen von Hausenblase hatten und sich wie diese in Berührung mit kaltem Wasser aufblähten und erweichten. Diese Substanz ist das Goëmin.

Das Goëmin ist neutral gegen Reagenspapiere, geschmack- und *geruchlos*. In kalter Salzsäure löst es sich

erst nach längerer Zeit, beim Erwärmen aber schnell; es wird auch von Schwefelsäure gelöst, aber zugleich verkohlt. Salpetersäure zersetzt dasselbe besonders beim Erwärmen sehr leicht unter Bildung von Zuckersäure und Oxalsäure.

Königswasser zersetzt das Goëmin natürlich auch leicht, die Lösung giebt einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt; von Kalilösung wird es vollständig gelöst, die Lösung erstarrt gallertartig auf Zusatz der Fromherz'schen Flüssigkeit.

Das Goëmin unterscheidet sich also wesentlich von den celluloseartigen Substanzen, welche in den genannten Mitteln nicht löslich sind. Die Analyse gab folgende Zahlen:

C	21,80
H	4,87
N	21,36
S	2,51
O	49,46
	100,00

Das Goëmin ist im Vergleich zu dem Eiweissstoffe des Thier- und Pflanzenreichs so stickstoffreich, dass man glauben könnte, es wäre eins der besten Nahrungsmittel; es lässt sich aber in dieser Beziehung ganz mit dem Leim vergleichen, welcher sogar noch stickstoffreicher ist (20 p.C.) und doch keinen damit im Verhältniss stehenden Nahrungswerth besitzt.

---

22) Wirkung der Wärme auf Eisenoxydhydrat unter Wasser.

Die bekannte Thatsache, dass Eisenoxydhydrat unter Wasser dicht und weniger löslich in Säuren wird, hat Davies veranlasst, einige Versuche über den Hydratzustand so veränderten Eisenoxydhydrats zu machen (Journ. Chem. Soc. [2] 4, März 1866, p. 69).

Er fand, dass das sowohl mittelst Ammoniak wie mittelst fixer Alkalien aus Eisenchlorid gefärbte Hydrat, wenn es unter Wasser erhitzt wurde, von seinem Hydratwasser verliert und zwischen 4—6 p.C. nur zurückhält, selbst wenn die Wärme 50—60° C. nicht übersteigt. Diess beträgt also ungefähr auf 2F̈e 1Ḣ. Der Vf. ist aber überzeugt, dass wenn eine Wärme von 100° C. längere Zeit einwirkt, auch das

Eisenoxyd wasserfrei werden und daraus die Entstehung des im Mineralreich abgelagerten Hämatits sich erklären würde.

Die Oxydhydrate des Chroms und Aluminiums behielten ihre 3 Aeq. Wasser und ihren gallertartigen Zustand, als sie eben so lange wie das Eisenoxydhydrat erhitzt wurden.

---

23) Analyse des Ostseewassers aus dem grossen Sunde zwischen den Inseln Oesel und Moon.

Von

Dr. Arthur Ferdinand Baron Sass.

Die hier folgende Analyse wurde nach der von Prof. Fresenius in seiner Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse angeführten Methode ausgeführt und ergab dieselbe:

	pro Mille	in 100 Theilen des Salzes
NaCl	5,1488	77,247
NaBr	Spur	Spur
KCl	0,0736	1,104
MgCl	0,6504	9,759
MgS̈	0,3496	5,395
ĊaS̈	0,2772	4,158
ĊaC̈	0,0487	0,730
ṀgC̈	0,0991	1,486
ḞeC̈	Spur	Spur
S̈i	0,0179	0,248
Organische Substanz .	Spur	Spur
	6,6653	100,147

Spec. Gew. des Wassers bei W.-Wind und 15,7° C. = 1,00474.

Arensberg auf der Insel Oesel,
am 27. Juni 1866 a. St.

---

24) Woodwartit, ein neues Mineral aus Cornwall.

Dieses Mineral findet sich nach A. H. Church (Journ. Chem. Soc. [2] 4, April 1866, p. 130) in Stalaktiten kleiner traubenförmiger Aggregate, ohne Spur krystallinischer Structur. Glanz wachsartig und matt. Farbe grünlich türkisblau, Strich und Pulver blassblau. Härte etwa 2. Spec. Gew. ungefähr 2,38. Geschmack- und geruchlos, leicht in verdünnten Säuren bis auf kleinen Rückstand von etwa 1 p.C. Kieselerde löslich.

Im Kolben giebt es viel Wasser von schwach saurer Reaction und hinterlässt einen schwarzen Rückstand. Im Vacuo verliert es schwankende Mengen Wasser, aber nachher bei 100° eine constante Menge, eben so von da ab bis unter der Rothgluth.

Das Mineral enthält Spuren von Phosphorsäure, Kalk und Magnesia und besteht wesentlich aus Kupferoxyd, Thonerde, Schwefelsäure und Wasser. Es verliert im Vacuo getrocknet bei 100° etwa 4 p.C. und von da an bis nahe zur Rothgluth etwa 18,5 p.C. Wasser. Nach Abzug der unwesentlichen Beimengungen, darunter 1 p.C. Kieselerde, ist die Zusammensetzung folgende:

Kupferoxyd	46,87
Thonerde	17,66
Schwefelsäure . . .	12,50
Wasser	22,86
	99,89

Daraus berechnet der Verfasser die Formel $\dot{Cu}_7\ddot{Al}_2\ddot{S}_2\dot{H}_{15}$ und die procentige Zusammensetzung

	Atomgew.	
$\dot{Cu}$	278,75	46,67
$\ddot{Al}$	103	17,27
$\ddot{S}$	80	13,42
$\dot{H}$	135	22,64

oder nach seiner Schreibweise (mit verdoppelten Atomgewichten)

$2(\overset{II}{Cu}S\Theta_4).5(\overset{II}{Cu}H_2\Theta_2).4(\overset{III}{Al}H_3\Theta_3).4H_2\Theta$ im Vacuo getrocknet u. $2(\overset{II}{Cu}S\Theta_4).5(\overset{II}{Cu}H_2\Theta_2).4(\overset{III}{Al}H_3\Theta_3)$ bei 100° getrocknet.

Am nächsten steht dies Mineral dem Lettsomit (Kupfersammterz, obwohl es äusserlich und in der Zusammensetzung davon verschieden ist.

---

25) Ueber Azodinaphthyldiamin.

Diese von Perkin und Church (s. dies. Journ. 92, 334) zuerst dargestellte Base erhielt Chapman (Journ. Chem. Soc. [2] April 1866, p. 135) gelegentlich bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf ein Gemenge von Nitro- und Binitronaphthalin und dann auch durch solche von Zink und Salzsäure auf das-

selbe Gemisch in weingeistiger Lösung. Die Entstehung veranschaulicht sich so, dass aus Binitronaphthalin Binaphthylamin $C_{10}H_8N_2O$ und aus Nitronaphthalin Naphthylamin $C_{10}H_9N$ entstehen. Beide vereinigen sich und geben Wasser ab, wodurch Azodinaphthylamin entsteht

$$C_{10}H_8N_2O + C_{10}H_9N - H_2O = C_{20}H_{15}N_3.$$

Man kann die Base auch durch Vermischen gleicher Aequivalente salpetriger Säure und Naphthylamin darstellen, aber sehr unrein; löst man das Product jedoch in Alkohol und setzt Aether und Salzsäure hinzu, so nimmt der Aether die Verunreinigung (eine braune gummiartige Materie) auf und aus der salzsauren Lösung fällt Ammoniak leicht zu reinigendes Azodinaphthyldiamin.

Auch aus zuvor mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Lösungen von salpetrigsaurem Kali und Naphthylamin, die man von dem anfangs gebildeten Niederschlag abfiltrirt, scheidet sich durch Ammoniak oder besser durch weingeistige Lösung von Naphthylamin die Base Azodinaphthyldiamin aus. Wendet man dagegen fixes Alkali zur Fällung an, so erhält man ein chocoladebraunes Pulver, welches nur in Benzol oder Schwefelwasserstoff sich gut löst, ohne zu krystallisiren, und sich weder mit Basen noch mit Säuren verbindet und keine zu einer Formel vereinbaren analytischen Zahlen giebt.

Lässt man die vorher erwähnte Mischung der salzsauren Lösungen des Naphthylamins und salpetrigsauren Kalis einige Zeit stehen, so scheidet sich eine schwarze Substanz aus, die nur sehr schwer in Alkohol, Aether oder Schwefelkohlenstoff sich mit gelber Farbe löst, aber beträchtlich in weingeistigem Ammoniak mit brauner Farbe. Säuren fällen aus dieser Lösung die anscheinend unveränderte Substanz, welche bei 100° allmählich schmilzt und sich dabei zersetzt. Sie bildet keinerlei Verbindung, wird durch Wasserstoff in statu nascendi schnell entfärbt, durch Chlor oder schweflige Säure nicht verändert, durch Schwefelsäure gelöst, aber nicht wieder daraus gefällt, und besteht aus $C_{20}H_{10}N_4O_5$. Ihre Entstehung erklärt sich so:

$$2C_{10}H_9N + 6NHO_2 = C_{20}H_{10}N_4O_5 + 7H_2O + 4N.$$

26) Ueber die Bildung der Trithionsäure durch freiwillige Reduction des sauren schwefligsauren Kalis.

Von

C. Saintpierre.

(Compt. rend. t. **62**, p. 632.)

Bekanntlich wird die Trithionsäure S_3O_5,HO nach den Vorschriften von Langlois durch Behandeln von saurem schwefligsauren Kali mit Schwefelblumen erhalten. Zur Erklärung des hierbei stattfindenden Vorganges muss nun aber entweder eine Einwirkung des Sauerstoffs der Luft oder eine sehr complicirte Umsetzung zwischen den Elementen des Gemenges angenommen werden, und da auch die Wirkung der Schwefelblumen dabei noch nicht bekannt ist, so wurden die folgenden Versuche über die Rolle der Luft und des Schwefels dabei angestellt.

Das aus 50 Grm. kohlensaurem Kali erhaltene saure schwefligsaure Kali wurde in zwei Kolben mit Schwefelblumen zusammengebracht und zwar kamen auf 1 Aeq. Sulfit 2 Aeq. Schwefel. Der eine Kolben wurde zugeschmolzen, der andere offen einer Temperatur von 50° ausgesetzt unter fortwährender Ersetzung des im letzteren Kolben verdampfenden Wassers. Nach einigen Tagen war in beiden Kolben Trithionsäure neben Schwefelsäure gebildet und die Menge des Schwefels hatte eher zu- als abgenommen. Ein zweiter Versuch mit einer 50 Grm. geschmolzenem kohlensauren Kali äquivalenten Menge Sulfit und 22 Grm. Schwefel in einem zugeschmolzenen Kolben angestellt, gab nach elfmonatlicher Einwirkung schweflige Säure, Trithionsäure und eine 45 Grm. schwefelsaurem Baryt entsprechende Menge Schwefelsäure; das Gewicht des Schwefels betrug nun 23,780 Grm. Hieraus geht hervor, dass weder Luft noch Schwefel zur Bildung von Trithionsäure unumgänglich nöthig sind, dass bei dem Vorgange Schwefel frei wird und dass endlich die schweflige Säure des Sulfites sich freiwillig in Schwefel und Trithionsäure reducirt, wobei nothwendiger Weise sich Schwefelsäure *bildet*. Folgende Versuche mit Sulfit allein bestätigen diese *Ansicht*. 30 Grm. geschmolzenes kohlensaures Kali wurden

in schwefligsaures Salz übergeführt, die Lösung auf 200 C.C. gebracht und in mehrere Röhren vertheilt, die dann während des Siedens der Flüssigkeit zugeschmolzen wurden. Die Menge der Schwefelsäure, welche sich vor dem Schliessen der Röhren bereits bildet, wurde zu 2,34 Grm. in 100 C.C. ermittelt. Anfangs wurden die Röhren im Wasserbade erhitzt, später waren sie der Zimmertemperatur ausgesetzt. Der Versuch begann im März 1862, im Jahre 1865 zeigte sich eine leichte Trübung, die während des Sommers in einen Niederschlag von der Farbe des Schwefels überging; im Februar 1866 wurde der Versuch beendigt.

Die eine Röhre lieferte auf 100 C.C. Flüssigkeit 1,08 Grm. Schwefel und 8,23 Grm. Schwefelsäure, wovon nach Abzug obiger 2,34 Grm. 5,99 Grm. als während des Versuches gebildet übrig blieben. Das Filtrat bestand aus einem Gemenge von Baryt- und Kalitrithionat. Die andere Röhre enthielt ausserdem noch schweflige Säure. Die Menge des Schwefels betrug 0,128 Grm. und die der Schwefelsäure 6,41 Grm.

Der Niederschlag von Schwefel war völlig löslich in Schwefelkohlenstoff.

Der Vorgang bei dieser Zersetzung ist wahrscheinlich folgender:

$$5(SO_2)_2KO.HO = 5SO_3,KO + S_3O_5HO + 2S + 4HO.$$

Auf ähnliche Weise werden bekanntlich schwefligsaure und arsenigsaure Alkalisalze durch die Wärme zersetzt:

$$4(SO_2,KO) = 3SO_3,KO + KS$$

$$4(AsO_3,3KO) = 3(AsO_5,3KO) + AsK_3.$$

Hierzu bemerkt Langlois (Compt. rend. **62**, p. 842), dass man nach seiner Vorschrift zur Darstellung der Trithionsäure eine sehr concentrirte Lösung von schwefligsaurem Kali, in der sich noch ungelöste Krystalle befinden, nehmen solle, und erklärt aus der Nichtbefolgung dieser Vorschrift seiten Saintpierre's, dass dieser den Vorgang anders hat verlaufen sehen und besonders, dass dabei haben Reactionen eintreten können, die nur als secundäre anzusehen sind und der genauen Verfolgung des Vorganges hinderlich sein müssen.

Die Richtigkeit der Behauptung, dass sich schwefligsaures Kali ohne Vermittelung von Schwefel in Trithionat

verwandeln könne, wird zwar zugegeben, indessen daz merkt, dass bei Gegenwart von Schwefel die Umsetzun rascher vor sich gehe und ohne Bildung von Sulfat ver Nach der wahrscheinlichsten, schon von Mathieu-Pl aufgestellten Theorie, bildet sich zuerst unter Einfluss Schwefels unterschwefligsaures Kali, welches dann überschüssige schweflige Säure in Trithionat übergeht:

$$2(KOS_2,O_2) + 3(SO_2) = 2(KO,S_3O_5) + S.$$

---

27) Chenevixit

nennt Pisani (Compt. rend. 62, p. 690) ein neues, aus wall stammendes Mineral, welches viel Aehnlichkeit mi Strahlerz hat, sich davon jedoch durch einen bedeut Gehalt an Eisenoxyd unterscheidet. Von der anhäng Gangart war es schwer zu trennen, das specifische Ge ist deshalb auch nur annähernd richtig zu 3,93 bestimm

Es ist undurchsichtig, hat muschligen Bruch, du grüne Farbe, giebt im Kolben unter Decrepitiren Wass und bräunt sich, schmilzt vor dem Lötrohr auf Kohle Ausstossen von Arsendämpfen und mit Zurücklassung magnetischen Schlacke. Nach Abzug von 10,3 p.C. enthielt das Mineral:

		Sauerstoff		Verhältniss
Arsensäure .	32,20	11,2	12,5	10
Phosphorsäure	2,30	1,3		
Kupferoxyd .	31,70	6,4		5
Eisenoxyd . .	25,10	7,5		6
Kalk	0,34			
Wasser . . .	8,66	7,7		6
	100,30			

LX.

Mittheilungen

von

C. F. Schönbein.

(Fortsetzung von Bd. 95, 409.)

V.

Ueber die bei der langsamen Oxydation organischer Materien stattfindende Bildung des Wasserstoffsuperoxyds.

Es giebt der chemischen Erscheinungen nicht wenige, welche im Allgemeinen zwar schon längst, doch aber nicht so genau bekannt sind, als sie es sein könnten und im Interesse der Wissenschaft auch sein sollten, letzteres schon deshalb, weil deren vollständigere Kenntniss möglicherweise eine allgemeine theoretische Bedeutung haben, d. h. unsere Einsicht in den Zusammenhang scheinbar von einander unabhängiger Thatsachen wesentlich erweitern könnte.

Seit ich mich mit Chemie beschäftige, sind es daher vorzugsweise Erscheinungen der bezeichneten Art gewesen, denen ich meine Aufmerksamkeit zuwendete und wie ich zu glauben geneigt bin, haben die darauf bezüglichen Untersuchungen zu Ergebnissen geführt, welche nicht ohne allen wissenschaftlichen Werth sind. Die meisten meiner dessfalsigen Arbeiten bezogen sich auf die Oxydation unorganischer und organischer Materien, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur durch den freien Sauerstoff bewerkstelligt wird und wovon uns die langsame Verbrennung des Phosphors das merkwürdigste Beispiel liefert, weshalb ich auch mit diesem Gegenstande meine Sauerstoffuntersuchungen begonnen.

Als eines der in theoretischer Hinsicht wichtigern Ergebnisse, zu welchem die auf dem bezeichneten Gebiet angestellten Forschungen mich geführt haben, betrachte ich die Ermittelung der Thatsache, dass bei der langsamen Oxydation vieler Substanzen, welche der gewöhnliche Sauerstoff unter der Mitwirkung des Wassers bewerkstelligt, Wasserstoffsuperoxyd erzeugt wird. Theoretische und thatsächliche

Gründe liessen mich vermuthen, dass es auch Fälle langsamer Oxydation gebe, wo die Anwesenheit des Wassers keine unerlässliche Bedingung sei und wie man aus den nachstehenden Angaben ersehen wird, scheint über die Richtigkeit dieser Vermuthung kein Zweifel walten zu können.

Aether. Aus meinen bisherigen Beobachtungen glaube ich schliessen zu dürfen, dass in völliger Dunkelheit und bei gewöhnlicher Temperatur der reine Aether und gewöhnliche Sauerstoff so gut als gleichgültig zu einander sich verhalten, während wohl bekannt ist, dass unter dem Einflusse des Lichtes beide Materien in noch merklicher, obwohl etwas langsamer Weise chemisch aufeinander einwirken. Dass der mit atmosphärischer Luft in Berührung stehende Aether allmählich sich verändere und sauer werde, ist schon von Gay-Lussac und Anderen beobachtet worden, ohne dass jedoch der französische oder ein anderer Chemiker den Gegenstand näher untersucht hätte. Ich selbst fand schon vor Jahren, dass bei längerm Einwirken des atmosphärischen Sauerstoffs auf den Aether merkliche Mengen von HO_2 gebildet werden, welche auffallende Thatsache bis dahin unbekannt geblieben war, und die durch die weitere von mir gemachte Beobachtung, wenn auch nicht erklärt, doch begreiflicher wurde, dass nämlich der Aether HO_2 reichlich in sich aufzunehmen und damit zusammen zu bestehen vermöge, ohne auf das Superoxyd merklich reducirend einzuwirken. Da mein durch längeres Zusammenstehen mit atmosphärischem Sauerstoff HO_2-haltig gewordener Aether möglicherweise noch kleine Mengen Wasser enthalten haben konnte, so wendete ich bei meinen neuesten Versuchen einen Aether an, von dem ich annehmen durfte, dass er wasserfrei und auch in anderweitiger Beziehung chemisch rein gewesen sei.

100 Grm. dieses Aethers wurden in einer mit reinem Sauerstoffgas gefüllten weissen und etwa 2 Liter grossen Glasflasche der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt und nachdem die Flüssigkeit bei jeweiligem Schütteln etwa 14 Tage, welche sehr sonnenarm waren, unter diesen Umständen sich befunden hatten, liessen sich darin mittelst Jod-

kaliumstärkepapiers*) schon merkliche Spuren HO_2 nachweisen und kaum ist nöthig beizufügen, dass die Reactionen des Aethers auf das Superoxyd um so stärker ausfielen, je länger derselbe in Berührung mit dem Sauerstoffgas gestanden. Hatte dieses Gas fünf Monate hindurch (von Mitte November bis zur Mitte April, während welcher Zeit der Himmel häufiger bedeckt als klar war) auf den Aether eingewirkt, so färbte sich derselbe beim Zusammenschütteln mit einigen Tropfen SO_3-haltiger verdünnter Chromsäurelösung tief lasurblau, welche Reaction die Anwesenheit schon merklicher Mengen von HO_2 beurkundete, insofern auf dieses Superoxyd die Chromsäure keineswegs das empfindlichste Reagens ist, obwohl sie als eines der allersichersten und charakteristischsten bezeichnet werden darf. Dass der gleiche Aether auch die anderweitigen HO_2-Reactionen in augenfälligster Weise hervorbrachte, z. B. das Jodkaliumstärkepapier rasch tiefbraun und beim nachherigen Benetzen mit Wasser schwarzblau färbte, bedarf kaum der ausdrücklichen Bemerkung.

Bei kräftigem Sonnenschein und häufigem Schütteln des Aethers selbst mit blosser Luft lässt sich indessen ungleich rascher so viel HO_2 erzeugen, dass dasselbe nicht nur durch das empfindlichere Jodkaliumstärkepapier, sondern selbst durch die Chromsäure nachgewiesen werden kann. Wurden im Juni um die Mittagszeit bei klarstem Sonnenschein 100 Grm. reinsten Aethers mit dem Luftgehalt einer 2 Liter grossen Flasche eine halbe Stunde lang ununterbrochen und lebhaft zusammengeschüttelt, so vermochte die Flüssigkeit das er-

*) Ich will hier die von mir schon früher gemachte Angabe in Erinnerung bringen, dass die HO_2-haltigkeit des Aethers am bequemsten mit Hülfe des Jodkaliumstärkepapiers sich ermitteln lässt und zwar so, dass man letzteres mit der auf HO_2 zu prüfenden Flüssigkeit benetzt. Bleibt nach der Verdunstung des Aethers das Reagenspapier vollkommen weiss, so darf man denselben als HO_2-frei betrachten, enthält er aber auch nur Spuren des genannten Superoxydes, so wird die benetzte Stelle des Papiers bald sichtlich bräunlich-gelb, dann mit Wasser befeuchtet, deutlich violett und bei grösserem HO_2-gehalt des Aethers tiefbraun gefärbt erscheinen, um beim Benetzen mit Wasser schwarzblau zu werden.

wähnte Reagenspapier schon deutlichst zu bräunen und liess man unter häufigem Schütteln die kräftig besonnte Luft einen ganzen Tag lang auf den besagten Aether einwirken, so konnte das vorhandene Wasserstoffsuperoxyd sogar durch SO_3-haltige Chromsäurelösung nachgewiesen werden. Der gleiche Aether drei Tage hindurch der Einwirkung stark beleuchteter Luft ausgesetzt, war schon so stark mit HO_2 beladen, dass er sich mit der oben genannten Säurelösung eben so tief lasurblau färbte, als es der Aether that, welcher, unter sonst gleichen Umständen, aber bei viel schwächerer Beleuchtung fünf Monate lang mit reinem Sauerstoffgas in Berührung gestanden hatte. Nicht unerwähnt darf hier bleiben, dass mit der Zunahme des Wasserstoffsuperoxyds im Aether auch die Sauerheit dieser Flüssigkeit wachse, so dass der Aether, welcher durch die Chromsäure tief gebläut wird, auch das Lakmuspapier stark röthet.

Da vor dem Beginne des erst beschriebenen Versuchs der dabei verwendete Aether weder eine Spur von HO_2, noch irgend welche Säure enthielt, so musste das dabei zum Vorschein gekommene Superoxyd, wie auch die saure Materie erst in Folge der Einwirkung des beleuchteten Sauerstoffs auf das Aethyloxyd entstanden sein, was nur durch die Annahme erklärlich ist, dass der besagte Sauerstoff auf einen Theil des Aethers oxydirend eingewirkt habe. Da die aufeinander wirkenden Substanzen ursprünglich kein Wasser enthielten, so konnte HO_2 allein dadurch gebildet worden sein, dass der besonnte Sauerstoff mit Wasserstoff des Aethers sich verband, sei es, um unmittelbar HO_2 zu erzeugen, sei es dass eine Wasserbildung derjenigen des Superoxyds vorausgegangen. Ueber die chemische Natur der gleichzeitig mit HO_2 gebildeten sauren Materie habe ich keine weitern Untersuchungen angestellt, ich möchte jedoch vermuthen, dass sie ein Gemisch von Ameisen- und Essigsäure gewesen sei. Wie mir scheint, lässt sich die bei gewöhnlicher Temperatur durch beleuchteten Sauerstoff bewerkstelligte Oxydation des Aethers mit der langsamen Verbrennung der nämlichen Flüssigkeit vergleichen, welche bei etwa 140° auch ohne die Mitwirkung des Lichtes angefacht wird, und wobei nach meinen früher

Versuchen ebenfalls merkliche Mengen von HO_2 und Ameisensäure entstehen.

Amylalkohol. Zunächst sei bemerkt, dass dieser Alkohol mit dem Aether folgende Eigenschaften gemein hat: er nimmt, mit wässrigem HO_2 zusammengeschüttelt, merkliche Mengen des Superoxyds auf, ohne auf dasselbe reducirend einzuwirken; der HO_2-haltige Alkohol tritt umgekehrt HO_2 an damit geschütteltes Wasser ab und zwar so, dass er durch wiederholtes Waschen mit dieser Flüssigkeit beinahe vollständig von dem Superoxyd befreit werden kann; der HO_2-haltige Alkohol wird durch SO_3-haltige Chromsäurelösung lasurblau gefärbt und endlich vermag der reine Alkohol das mittelst der erwähnten Säurelösung gebläute HO_2-haltige Wasser beim Schütteln zu entfärben, um selbst lasurblau zu werden.

Ein halbes Pfund reinen Amylalkohols, nachdem er im zerstreuten Licht etwa zwei Jahre lang mit atmosphärischer Luft unter jeweiligem Wechsel derselben in Berührung gestanden hatte, zeigt in einem ausgezeichneten Grad alle die Eigenschaften, welche dem HO_2-haltigen Alkohol zukommen; er wurde durch SO_3-haltige Chromsäurelösung tief lasurblau gefärbt und mit dem gleichen Volumen Wasser nur eine Minute lang lebhaft zusammengeschüttelt, trat er an dasselbe so viel HO_2 ab, dass es unter Beihülfe der besagten Säurelösung ein gleiches Volumen damit geschüttelten Aethers tief lasurblau zu färben wie auch die übrigen HO_2-Reactionen in augenfälligster Weise hervorzubringen z. B. mit Platinmohr, Bleisuperoxyd u. s. w. in Berührung gesetzt, eine merkliche Entwickelung von Sauerstoffgas zu verursachen vermochte.

Unter dem Einflusse des unmittelbaren Sonnenlichts findet die HO_2-Bildung ebenfalls ungleich rascher als im zerstreuten Lichte statt. 100 Grm. reinsten Amylalkohols, nachdem sie in einer lufthaltigen 2 Liter grossen Flasche unter häufigem Schütteln eine Woche lang der Einwirkung einer äusserst kräftigen Junisonne ausgesetzt gewesen waren, enthielten schon so viel HO_2, dass die Flüssigkeit mit Chromsäurelösung ziemlich tief lasurblau sich färbte, wobei es sich von selbst versteht, dass *der Alkohol* um so reicher an Wasserstoffsuper-

oxyd wurde, je länger er in Berührung mit beleuchteter Luft gestanden, so dass er nach einer mehrwöchentlichen kräftigen Besonnung die HO_2-Reactionen in augenfälligster Weise hervorbrachte. Und was oben vom Aether angegeben wurde, lässt sich auch vom Amylalkohol sagen: je reicher an HO_2, um so stärker seine saure Reaction, die wohl von Baldriansäure herrühren dürfte.

Methylalkohol. Was vom Aether und Fuselöl, gilt auch von diesem Alkohol, dass er nämlich auf das mit ihm vermischte Wasserstoffsuperoxyd nicht reducirend einwirkt und ein solches Gemisch durch SO_3-haltige Chromsäurelösung wie HO_2-haltiger Aether oder Amylalkohol lasurblau gefärbt wird. Bevor ich das Verhalten des in Rede stehenden Alkohols zum beleuchteten Sauerstoff angebe, dürfte es am Orte sein, noch einige weitere von mir angewendete Mittel zu bezeichnen, durch welche namentlich in alkoholischen Flüssigkeiten, im Aether u. s. w. selbst winzigste Mengen von HO_2 rasch und sicher sich nachweisen lassen. Das eine und zwar das empfindlichste dieser Mittel ist der Bleiessig, bekanntlich mit HO_2 Bleisuperoxyd erzeugend, welches, selbst wenn nur in geringer Menge vorhanden, schon für sich allein den Jodkaliumkleister zu bläuen vermag, diess aber unter Mithülfe der Essigsäure auch thut, falls nur Spuren von PbO_2 sich vorfinden. Fügt man zu einem Gramm der auf HO_2 zu prüfenden Flüssigkeit erst einen oder zwei Tropfen Bleissig und dann einigen Jodkaliumkleister, so wird zugefügte Essigsäure das Gemisch noch stark bläuen, wenn auch nur winzige Mengen von HO_2 in der untersuchten Flüssigkeit enthalten waren. Ein anderes zwar etwas minder doch aber noch höchst empfindliches Reagens auf HO_2 ist die frisch bereitete Guajaktinctur (etwa 1 p.C. Harz enthaltend) unter Mitwirkung von Blutkörperchen, durch welche meinen früheren Mittheilungen gemäss die farblose HO_2-haltige Harzlösung gebläut wird. Lässt man in ein Gemisch von etwa einem Gramm der auf HO_2 zu prüfenden alkoholischen Flüssigkeit und einem halben Gramm der erwähnten Guajaktinctur einige Tropfen durch Blutkörperchen stark gerötheten Wassers (wozu auch eine wässerige Lösung getrockneten Blutes dienen kann) fallen, so wird sich dasselbe

bläuen, rascher oder langsamer und mehr oder weniger tief, je nach dem grössern oder kleinern HO_2-gehalt des untersuchten Alkohols u. s. w.

100 Grm. des reinsten Methylalkohols in einer lufthaltigen 2 Liter grossen Flasche unter häufigem Schütteln einige Stunden lang der Einwirkung einer kräftigen Junisonne ausgesetzt, vermochten bei Anwendung der erwähnten Reagentien sowohl den Jodkaliumkleister als auch die Guajaktinctur in schon merklicher Weise zu bläuen, nach einigen Tagen auch das damit benetzte Jodkaliumstärkepapier deutlichst zu bräunen und nach vierwöchentlicher Besonnung mit SO_3-haltiger Chromsäurelösung tief lasurblau sich zu färben, welche Reactionen ausser Zweifel stellen, dass gleich dem Aether und Fuselöl auch der Methylalkohol die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zu bewirken vermag, bei welchem Anlass ich nicht unbemerkt lassen will, dass der so beschaffene Alkohol das Lakmuspapier merklich stark röthet, welche Reaction wahrscheinlich von Ameisensäure herrührt.

Aethylalkohol. Dieser Alkohol kann gleichfalls mit Wasserstoffsuperoxyd zusammen bestehen, ohne auf dasselbe zersetzend einzuwirken, wie auch ein solches Gemisch durch SO_3-haltige Chromsäurelösung lasurblau gefärbt wird. Meines Wissens nimmt man an, dass der Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf den Weingeist einwirke, was bei Abwesenheit von Licht in der That auch der Fall ist. Anders verhält sich der besonnte Sauerstoff, wie aus nachstehenden Angaben erhellen wird.

100 Grm. absoluten und von Amylalkohol vollkommen freien Weingeist in einer lufthaltigen 2 Liter grossen Flasche unter häufigem Schütteln mehrere Tage der Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichts ausgesetzt, vermochten unter den vorhin angegebenen Umständen sowohl den Jodkaliumkleister als auch die Guajaktinctur schon deutlichst zu bläuen und nach vierwöchentlicher Besonnung mit der SO_3-haltigen Chromsäurelösung, wenn auch nicht tief, doch noch augenfällig lasurblau sich zu färben, welche HO_2-Reaction dadurch noch deutlicher gemacht werden konnte, dass man den Alkohol erst mit dem gleichen Volumen reinen Aethers versetzte und

letztern mittelst der nöthigen Menge Wasser aus dem Gemisch abschied, welcher dann merklich stärker gebläut erschien, als der Weingeist für sich allein, ein Kunstgriff, der sich auch beim Methylalkohöl anwenden lässt. Natürlich nimmt mit der Dauer der Einwirkung der besonnten Luft auf den Alkohol auch die Menge von HO_2 zu, so dass man nach längerer Zeit eine Flüssigkeit erhält, welche durch die besagte Chromsäurelösung tief gebläut wird und auch die sonstigen HO_2-Reactionen in augenfälligster Weise hervorbringt. So weit meine Erfahrungen über diesen Gegenstand gehen, muss ich jedoch annehmen, dass unter den drei genannten Alkoholen der Weingeist die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bei weitem am langsamsten verursache. Mit andern den Gruppen der Aether und Alkohole angehörigen Flüssigkeiten habe ich bis jetzt noch keine Versuche angestellt, es ist indessen nicht unwahrscheinlich, dass sie ähnlich dem gewöhnlichen Aether, dem Weingeist u. s. w. sich verhalten werden.

Aceton. Auch mit dieser organischen Materie vermag der beleuchtete Sauerstoff HO_2 nebst einer sauren Substanz zu erzeugen, wie daraus abzunehmen ist, dass 20 Grm. Aceton, nachdem sie in einer lufthaltigen $^1/_2$ Liter grossen Flasche, unter jeweiligem Schütteln eine Woche lang der Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichts ausgesetzt gewesen waren, so viel HO_2 enthielten, um ein gleiches Volumen damit geschüttelten Aethers mittelst Chromsäurelösung deutlichst bläuen zu können. Damit jedoch diese Reaction recht augenfällig wurde, war nöthig, dem Gemisch so viel Wasser beizufügen, dass der vorhandene Aether von der übrigen Flüssigkeit sich abscheiden konnte. Selbstverständlich wurden durch solches Aceton auch die andern HO_2-Reactionen in deutlichster Weise hervorgebracht.

Terpentinöl. Von dieser Flüssigkeit ist schon längst bekannt, dass sie unter Bildung von Harzen, Kohlen- und Ameisensäure ziemlich rasch Sauerstoffgas verschlucke und meine eigenen Untersuchungen haben zu seiner Zeit gezeigt, dass hierbei auch noch eine Verbindung des Sauerstoffs mit Terpentinöl entstehe, aus der er wieder auf andere oxydirbare Materien z. B. auf SO_2, die Basis der gelösten Eisen-

xydulsalze u. s. w. augenblicklich sich übertragen lässt, und ie ich aus schon früher angegebenen Gründen als ein orga- isches Antozonid, d. h. als eine dem Wasserstoffsuperoxyd $HO + \Theta$) analoge Verbindung betrachte.

Man hätte nun vermuthen können, dass unter dem Ein- usse des Lichts der reine oder atmosphärische Sauerstoff mit em Camphenöl ebenfalls HO_2 zu erzeugen vermöchte, ohne ie beim Aether u. s. w. der gleichzeitigen Mitwirkung des Vassers zu bedürfen, welche Ansicht ich anfänglich auch egte, von der ich aber zurückkommen musste, weil eine ge- auere Untersuchung mich überzeugte, dass bei Abwesenheit es Wassers ausser den Harzen u. s. w. nur die antozon- altige Verbindung und keine nachweisbare Menge von Was- erstoffsuperoxyd gebildet werde und in dem Versuche, dessen Ergebniss mich zu der irrigen Meinung führte, etwas atmo- phärisches Wasser mitgewirkt hatte. Dieser Versuch war ämlich folgender: 100 Grm. des reinsten Terpentinöls wur- len in einer lufthaltigen litergrossen Flasche unter jeweiligem chütteln und Luftwechsel fünf Monate lang der Einwirkung les Lichts ausgesetzt. Nach Verfluss einiger Wochen war as Camphenöl schon so Θ-haltig geworden, dass es mit Hülfe erdünnter Eisenvitriollösung eine verhältnissmässig beträcht- iche Menge Wasser sofort zu entfärben vermochte, das durch ndigotinctur ziemlich tief gebläut worden, über welche Prü- ungsweise weiter unten Näheres angegeben werden soll. Während das Terpentinöl anfänglich auch beim Schütteln lar blieb, zeigte es sich nach einiger Zeit so verändert, dass s nach dem Schütteln milchig aussah und hatte es sich wie- er geklärt, so fand sich am Boden der Flasche eine farblose lüssigkeit abgesondert, welche nach fünfmonatlicher Ein- irkung der Luft auf das Camphenöl gegen 6 Grm. betrug id vom Terpentinöle getrennt folgende Reactionen hervor- achte:

1) Sie wurde durch verdünnte Chromsäurelösung auf das fste gebläut, welche starke Färbung sie selbst dem drei- chen Volumen des damit geschüttelten Aethers ertheilte.

2) Mit Platinmohr, Bleisuperoxyd u. s. w. in Berührung setzt *oder mit angesäuerter* Kalipermanganatlösung ver-

mischt, verursachte sie eine lebhafte Entwickelung von Sauerstoffgas unter Entfärbung des genannten Salzes.

3) Durch Indigolösung stark gebläut, entfärbt sie sich beim Zufügen verdünnter Eisenvitriollösung augenblicklich.

4) Aus einem Gemisch von Ferridcyankalium- und Eisenoxydsalzlösung fällte sie reichlich Berlinerblau unter Entbindung von Sauerstoffgas.

5) Aus Bleiessig schlug sie Bleisuperoxyd nieder.

6) Erst mit ein paar Tropfen Bleiessig und dann mit einigem Jodkaliumkleister vermischt, bläute sie letztern ziemlich stark und beim Zufügen von Essigsäure auf das Allertiefste *).

7) Unter der Mitwirkung von Blutkörperchen bläute sie die Guajaktinctur bis zur Undurchsichtigkeit tief.

Diese Reactionen lassen keinen Zweifel darüber walten, dass die fragliche Flüssigkeit merkliche Mengen von Wasserstoffsuperoxyd enthielt und mittelst einer titrirten Kalipermanganatlösung fand ich, dass darin ein volles Procent HO_2 enthalten war. Zu bemerken ist noch, dass die gleiche Flüssigkeit das Lakmuspapier stark röthet, von welcher Reaction ich Grund zu der Annahme habe, dass sie hauptsächlich von Ameisensäure herrühre. Es dürfte vielleicht auffallend erscheinen, dass das im Laufe von fünf Monaten erzeugte Wasserstoffsuperoxyd während eines so langen Zeitraumes unzersetzt sich erhalten konnte; es wird jedoch diese Thatsache hauptsächlich durch den Umstand erklärlich, dass gleichzeitig mit HO_2 auch Säuren entstehen, welche bekanntlich das Superoxyd ziemlich kräftig vor Zersetzung schützen, wozu ausser der kälteren Jahreszeit, während welcher der Versuch im

*) Bekanntlich wird unter der Mitwirkung der Eisenvitriollösung der Jodkaliumkleister durch äusserst verdünntes Wasserstoffsuperoxyd augenblicklich noch tief gebläut, welche Reaction die oben in Rede stehende Flüssigkeit zwar auch, aber nur für einen Augenblick hervorbrachte, indem die anfänglich eintretende Bläuung sofort wieder verschwand, woraus erhellt, dass die besagte Flüssigkeit eine das im ersten Augenblick ausgeschiedene Jod unverweilt wieder bindende Materie enthält, deren chemische Natur ich nicht weiter untersucht habe; bemerkenswerth ist aber, dass das Gemisch durch kurzes Schütteln mit atmosphärischer Luft wieder gebläut wird und zwar dauernd.

Gange war, noch kommt, dass dasselbe nach meinen neuern Versuchen überhaupt eine grössere Beständigkeit zeigt, als man sie bisher sich gedacht hat.

Was nun den Ursprung des in Rede stehenden HO_2 betrifft, so ist man zu der Annahme berechtigt, dass es aus atmosphärischem Wasser und Sauerstoff entstanden sei und das Terpentinöl nur mittelbar zur Bildung dieses Superoxyds beigetragen habe, welchen Schluss ich zunächst aus der Thatsache ziehe, dass in 100 Grm. reinsten Terpentinöls, nachdem sie in einer 2 Liter grossen Flasche unter jeweiligem Schütteln zwei Monate hindurch mit trockener atmosphärischer Luft in Berührung gestanden hatten, nicht die geringste Spur von HO_2 sich nachweisen liess, obwohl das Oel ziemlich reich an Θ und Harz geworden war. Nachstehende Angaben lassen, wie ich glaube, keinen Zweifel über den Ursprung des in Rede stehenden Wasserstoffsuperoxyds übrig.

Es ist längst bekannt, dass unter den gewöhnlichen Temperaturverhältnissen viele unörganischen und organischen Materien durch den gewöhnlichen Sauerstoff nur bei Anwesenheit von Wasser oxydirt werden und ich habe zu seiner Zeit gezeigt, dass in zahlreichen Oxydationsfällen dieser Art Wasserstoffsuperoxyd sich erzeuge, welche Thatsache der Vermuthung Raum geben musste, dass grössere dem Terpentinöl beigegebene Mengen Wasser sowohl die Oxydation des Camphens selbst, als auch die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd beschleunigen würden, eine Vermuthung, deren Richtigkeit die Ergebnisse meiner Versuche ausser Zweifel gestellt haben. Bevor ich dieselben jedoch näher beschreibe, dürften noch einige Angaben über das bei meinen Versuchen angewendete Terpentinöl am Orte sein.

In einer meiner ältern Mittheilungen ist bereits angegeben, dass auch nur kürzere Zeit mit atmosphärischer Luft in Berührung gestandenes Terpentinöl als Θ-haltig sich erweise und dasselbe völlig sauerstofffrei nur dadurch erhalten werde, dass man es gehörig lange mit Eisenvitriollösung schüttele und nach erfolgter Abklärung der Destillation unterwerfe. Unter diesen Umständen nimmt nämlich die Basis des Eisensalzes *den im Oel* vorhandenen übertragbaren Sauer-

stoff (Θ) auf unter Bildung von Oxydsalzen, durch welche die besagte Lösung bräunlich gefärbt wird; weshalb Terpentinöl völlig frei von Θ beim Schütteln mit Eisenvitriollösung die Letztere nicht mehr verändern darf; denn enthält dasselbe auch nur geringe Mengen übertragbaren Sauerstoff, so wird die Eisenlösung schon sichtlich gebräunt.

Noch viel empfindlicher als die Vitriollösung ist die Indigotinctur, welche unter der Mitwirkung eines gelösten Eisenoxydulsalzes durch Θ-haltiges Terpentinöl rasch entfärbt wird. Schüttelt man in einem Probegläschen etwa 10 Grm. durch Indigotinctur noch deutlichst gebläuten Wassers erst mit einigen Tropfen Terpentinöl zusammen und tritt beim Zufügen einiger Tropfen Eisenvitriollösung und wiederholtem Schütteln keine Entbläuung des Gemisches ein, so darf man das Oel als sauerstofffrei betrachten. An Empfindlichkeit nahezu gleich ist die frisch bereitete Guajaktinctur, welche durch Θ-haltiges Terpentinöl ebenso wie durch HO_2 unter Beihülfe von Blutkörperchen gebläut wird. Fügt man zu einigen Grammen der besagten Harzlösung ein paar Tropfen Terpentinöl und eben so viel durch Blutkörperchen stark geröthetes Wasser, so darf keine Bläuung der Tinctur eintreten, wenn das zugefügte Oel als völlig frei von Θ betrachtet werden soll. Wurden in einer litergrossen Flasche 100 Grm. solches Terpentinöl und 50 Grm. Wasser mit atmosphärischer Luft in Berührung gebracht und unter jeweiligem Schütteln der Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichts ausgesetzt, so vermochte das Wasser, nachdem es nur eine Woche lang unter diesen Umständen sich befunden, die HO_2-Reactionen in augenfälligster Weise hervorzubringen, z. B. beim Zufügen verdünnter Chromsäurelösung auf das Tiefste sich zu bläuen, oder den damit zu gleichen Raumtheilen geschüttelten Aether die gleichtiefe Färbung zu geben, mit Platinmohr, Bleisuperoxyd etc. in Berührung gesetzt in merklicher Menge Sauerstoffgas zu entbinden, aus Bleiessig Bleisuperoxyd zu fällen etc., welche Reactionen zeigen, dass das besagte Wasser schon ziemlich reich an HO_2 war. Beizufügen ist noch, dass unter Mitwirkung verdünnter Eisenvitriollösung der Jodkaliumkleister ebenfalls nur für einen Augenblick ge-

lut wird, durch kurzes Schütteln mit Luft aber diese Färbung uernd wieder erlangt und kaum brauche ich zu bemerken, ss das Wasser um so reicher an HO_2 wurde, je länger man sselbe mit dem Terpentinöl und der beleuchteten Luft in rührung stehen liess, wie auch die Sauerheit der Flüssig- it mit ihrem HO_2-Gehalte zunahm.

Voranstehende Angaben zeigen auf das Augenschein- hste, dass bei Anwesenheit merklicher Mengen von Wasser ter dem Einflusse des Terpentinöls der besonnte atmos- ärische Sauerstoff bestimmt wird, mit HO ziemlich rasch d reichlich Wasserstoffsuperoxyd zu erzeugen und nach eststellung dieser Thatsache lag die Vermuthung nahe genug, ss unter den gleichen Umständen auch noch andere orga- schen Materien die Bildung von HO_2 verursachen würden, as in der That auch der Fall ist.

Ich wählte zur Anstellung desfallsiger Versuche zunächst uerstofffreie ätherische Oele, welche der Gruppe der soge- nnten Camphene angehören: das Wachholder- *(Oleum niperi)*, Citronen-, Copaiva- und Campheröl *(Oleum Lauri amphorae)* und fand, dass sie wie das Terpentinöl sich ver- ielten, d. h. mit beleuchteter atmosphärischer Luft und Wasser Berührung gesetzt, die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd nd zwar bald in einer solchen Menge verursachten, dass das- elbe mit Hülfe des Aethers und der Chromsäurelösung sich achweisen liess. Unter den von mir bis jetzt untersuchten amphenen zeichnet sich vor allen übrigen durch Wirksam- eit ganz besonders das Wachholderöl aus, weshalb dasselbe uch vorzugsweise sich dazu eignet, die so merkwürdige ildung von Wasserstoffsuperoxyd zu zeigen, welche unter er Mitwirkung des Wassers bei der langsamen Oxydation rganischer Materien stattfindet.

Schüttelte ich in kräftigem Sonnenschein 10 Grm. des enannten Oels und 30 Grm. Wasser mit dem Luftgehalt iner halblitergrossen Flasche 20 Minuten lang lebhaft zu- mmen, so enthielt Letzteres schon so viel HO_2, um ein leiches Volumen Aether mit Beihülfe SO_3-haltiger Chrom- urelösung *deutlichst lasurblau* färben zu können, wobei es

sich von selbst versteht, dass das Wasser um so reicher an HO_2 wurde, je länger es unter den erwähnten Umständen sich befand, so dass schon im Laufe einer Woche eine Flüssigkeit erhalten werden konnte, welche die HO_2-Reactionen in augenfälligster Weise hervorbrachte, z. B. mit angesäuerter Kalipermanganat- oder der Lösung irgend eines unterchlorichtsauren Salzes*) eine lebhafte Entwickelung gewöhnlichen Sauerstoffgases veranlasste.

Das Wachholderöl zeichnet sich aber auch noch dadurch vor den andern Camphenen aus, dass es selbst in völliger Dunkelheit, mit Wasser und atmosphärischer Luft in Berührung gesetzt, die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd verursacht, obwohl, alles Uebrige sonst gleich, merklich langsamer, als dieselbe unter dem Einflusse des Sonnenlichts stattfindet.

Mit dieser verhältnissmässig rasch erfolgenden Bildung des Wasserstoffsuperoxyds hängt natürlich auch die Thatsache zusammen, dass das Wachholderöl den beleuchteten Sauerstoff rasch zu verschlucken vermag. Wurde in ein weites Probegläschen von 25 C.C. Inhalt 1 Grm. des genannten Oels und so viel Wasser gebracht, dass beide Flüssigkeiten 10 C.C. einnahmen, und stürzte man die Röhre in ein mit Wasser gefülltes Becherglas so um, dass der Spiegel des Oels mit demjenigen des äussern Wassers in einer Ebene lag, so war unter dem Einflusse des Lichts das Volumen der über dem Camphen stehenden Luft in 24 Stunden von 15 bis auf 12 C.C. vermindert, und somit aller im Probegläschen vor-

*) Da nach meinen früheren Beobachtungen das Wasserstoffsuperoxyd und die Hypochlorite in Wasser und Chlormetalle unter Entwicklung gewöhnlichen Sauerstoffgases sich umsetzen, so wendet man am besten die Lösung eines unterchlorichten Salzes an, wenn es sich darum handelt, die HO_2-Haltigkeit des Wassers an der Sauerstoffgasentbindung zu erkennen, durch welches Mittel schon äusserst kleine Mengen des fraglichen Superoxyds sich entdecken lassen. Meinen Versuchen gemäss färbt nur $^1/_{40000}$ HO_2 enthaltendes Wasser ein gleiches Volumen damit geschüttelten Aether bei Anwesenheit einiger Tropfen SO_3-haltiger Chromsäurelösung eben noch wahrnehmbar blau und ein *solches* Wasser mit einigen Tropfen Hypochloritlösung vermischt, zeigt *auch* noch deutlich die Entwicklung von Gasbläschen.

handene Sauerstoff verschwunden, weshalb vielleicht das Wachholderöl als eudiometrisches Mittel sich anwenden liesse.

Was die Wirksamkeit der übrigen von mir untersuchten Camphenöle betrifft, so steht sie derjenigen des Terpentinöls nach, welches in dieser Beziehung doch schon ziemlich weit vom Wachholderöl sich entfernt. So weit bis jetzt meine Versuche gehen, zeigen sie, dass das Vermögen der Camphene, bei Gegenwart von Wasser und Sauerstoff die Bildung von HO_2 zu verursachen, dem Grade ihrer Oxydirbarkeit entspricht, welcher trotz der Gleichheit der Zusammensetzung dieser Oele ein sehr verschiedener ist. So z. B. oxydirt sich nach meinen Beobachtungen das Terpentinöl ungleich rascher, als das Citronenöl, und das erstgenannte Camphenöl ist es auch, welches unter sonst gleichen Umständen eine viel grössere Menge von HO_2 erzeugt, als diess das Citronenöl thut. Ganz ähnlich den Camphenen verhalten sich eine Anzahl anders zusammengesetzter flüssiger Kohlenwasserstoffe, z. B. das gewöhnliche Steinöl, das amerikanische Petroleum, die bei der trockenen Destillation der Steinkohle, des Holzes etc. entstehenden brenzlichen Oele und namentlich auch das Benzol, welche Substanzen bei Anwesenheit von Wasser der Einwirkung der beleuchteten Luft ausgesetzt, ziemlich rasch die Bildung von HO_2 bewirken, und ich will nicht unterlassen, hier zu bemerken, dass in dieser Hinsicht das Steinöl und Petroleum besonders wirksam sich verhalten.

100 Grm. Wasser mit 25 Grm. farblosem Steinöl unter öfterem Schütteln fünf Tage lang der Einwirkung besonnter atmosphärischer Luft ausgesetzt, vermochten ein gleiches Volumen reinen Aether mit Beihülfe SO_3-haltiger Chromsäurelösung schon ziemlich tief lasurblau zu färben, wie ich auch mit den anderen genannten Kohlenwasserstoffen HO_2-haltiges Wasser erhielt, welche diese so charakteristische Reaction in augenfälligster Weise hervorbrachte.

Da bekanntlich auch die meisten sauerstoffhaltigen ätherischen Oele unter Bildung von Harzen, Säuren etc. Sauerstoff aus der Luft aufnehmen, so liess sich vermuthen, dass hinsichtlich ihrer Fähigkeit, die Bildung von HO_2 zu veranlassen, den Camphenen etc. *gleichen* werden, und die Ergebnisse

meiner Versuche haben die Richtigkeit dieser Vermuthung ausser Zweifel gestellt. 50 Grm. Wasser mit 10 Grm. Zimmtöl und beleuchteter atmosphärischer Luft unter jeweiligem Schütteln eine Woche lang in Berührung gesetzt, zeigten die HO_2-Reactionen in augenfälliger Weise: deutlichste Bläuung des Aethers unter Beihülfe SO_3-haltiger Chromsäurelösung, merkliche Gasentwickelung durch Hypochloritlösung etc., und ähnlich verhielten sich das Pfeffermünz-, Lavendel-, Kümmelöl u. a. m.

Von fetten Körpern habe ich bis jetzt nur die Oelsäure untersucht, welche bekanntlich ziemlich rasch Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und deshalb vermuthen liess, dass auch sie bei Anwesenheit von Wasser die Erzeugung von HO_2 verursachen werde, was in der That der Fall ist, obwohl diese Bildung etwas langsam von Statten geht. Nachdem 50 Grm. Wasser mit eben so viel Oelsäure in einer litergrossen Flasche unter häufigem Schütteln einige Wochen lang der Einwirkung beleuchteter Luft ausgesetzt gewesen, vermochte dasselbe den Aether, wenn auch nicht tief, doch noch deutlichst zu bläuen und daher auch die übrigen HO_2-Reactionen augenfälligst hervorzubringen, z. B. wenn erst mit einigen Tropfen Bleiessig versetzt, den Jodkaliumkleister bei Zusatz von Essigsäure schwarzblau zu färben, mit einigen Tropfen Hypochloridlösung vermischt, eine sichtliche Gasentwickelung zu veranlassen etc. Ich darf die Beschreibung der Ergebnisse meiner Versuche nicht schliessen, ohne noch der allgemeinen Thatsache zu erwähnen, dass das HO_2-haltige Wasser, welches bei der langsamen Oxydation der oben erwähnten so verschiedenartigen Materien erhalten wurde, ohne irgend eine Ausnahme das Lackmuspapier mehr oder weniger stark röthet, was da zeigt, dass dabei die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds mit der Erzeugung von Säuren*) immer zusammenfällt und somit auch in dieser Hinsicht die langsame Verbrennung des Phosphors als Vorbild der langsamen Oxydation aller organischen Substanzen betrachtet werden darf.

*) In vielen Fällen dürfte die saure Reaction von Ameisensäure herrühren und beim Steinöl habe ich mich überzeugt, dass es die genannte Säure sei.

Bei der theoretischen Wichtigkeit des Gegenstandes kann ich nicht umhin, an die im Voranstehenden mitgetheilten Thatsachen noch einige allgemeine Betrachtungen zu knüpfen über die bei gewöhnlicher Temperatur durch den atmosphärischen Sauerstoff bewerkstelligten Oxydationen, welche man wohl als die umfangreichsten und wichtigsten chemischen Vorgänge bezeichnen darf, insofern auf denselben tiefgreifende und für den Haushalt der Erde bedeutungsvollste Erscheinungen beruhen, wie z. B. die Respiration der Thiere, die Verwesung organischer Materien, wie auch mannigfaltigste Veränderungen unorganischer Stoffe. Da die Natur zur Erreichung ihrer vielartigen Zwecke immer der einfachsten Mittel sich bedient und Tausende scheinbar von einander gänzlich verschiedener Wirkungen nach einem Gesetze hervorbringt, so lässt sich auch zum Voraus vermuthen, dass die unter den gewöhnlichen Temperaturverhältnissen in der atmosphärischen Luft Platz greifenden Oxydationen auf die gleiche Weise zu Stande kommen, ob dieselben auf unorganische oder organische Materien sich beziehen.

Wenn es, scheinbar wenigstens, auch Ausnahmsfälle giebt, so darf erfahrungsgemäss es doch als allgemeine Regel gelten, dass der reine oder atmosphärische Sauerstoff für sich allein und ohne die gleichzeitige Mitwirkung des Wassers, oder anderer die Rolle des Wassers vertretender Materien*), wozu in manchen Fällen auch noch diejenige des Lichtes kommt, weder einfache noch zusammengesetzte Stoffe bei gewöhnlicher Temperatur zu oxydiren vermag. Es sind jedoch im Laufe der letzten dreissig Jahre von mir eine Reihe von Thatsachen ermittelt worden, die, wie mich dünkt, keinen Zweifel mehr darüber walten lassen, dass unter dem Einflusse gewisser physikalischen und chemischen Agentien der gewöhnliche Sauerstoff so verändert wird, dass er schon bei gewöhnlicher Temperatur die Oxydation vieler Materien in raschester Weise zu bewerkstelligen vermag, gegen welche derselbe in seinem natürlichen Zustande völlig gleichgültig sich verhält. Und

*) In Bezug auf derartige Materien verweise ich auf die nachstehende Mittheilung.

aus der weitern Thatsache, dass eine Anzahl sauerstoffhaltiger Körper oxydirende Wirkungen hervorbringt, gleich denen, welche der durch irgend ein Agens thätig gemachte freie Sauerstoff verursacht, glaubte ich den Schluss ziehen zu dürfen, dass in den besagten Körpern dieses Element trotz seiner chemischen Gebundenheit noch im thätigen Zustande sich befinde.

Da meine Versuche des Fernern gezeigt 1) dass der freie thätige Sauerstoff (das Ozon) auf gewisse andere Sauerstoffverbindungen desoxydirend einwirke, wie z. B. auf das Wasserstoffsuperoxyd, welches unter Verschwinden des Ozons und Auftreten gewöhnlichen Sauerstoffs zu Wasser reducirt wird, und 2) dass auch die beiden bezeichneten Oxydgruppen gegenseitig sich desoxydiren unter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases, genau zur Hälfte aus der einen Oxydart, zur Hälfte aus der andern stammend, so schienen mich diese und noch einige andere hierher gehörigen Thatsachen zu der Folgerung zu berechtigen, dass es ausser dem gewöhnlichen Sauerstoff noch zwei weitere einander entgegengesetzt thätige Modificationen dieses Körpers gebe, welche ich Ozon und Antozon und deren Verbindungen mit andern Materien Ozonide und Antozonide nannte.

Nicht sehr lange nach Entdeckung der Thatsache, dass bei der Elektrolyse des Wassers an der positiven Elektrode neben gewöhnlichem Sauerstoff auch Ozon auftrete und freier O durch Elektrisiren ozonisirt werde, fand ich, dass bei der langsamen Verbrennung des Phosphors merkliche Mengen thätigen Sauerstoffs zum Vorschein kommen, welche Thatsache anfänglich stark bezweifelt, ja von Einigen geradezu in Abrede gestellt wurde. Allerdings stand die Angabe, dass neben dem leicht oxydirbaren Phosphor ein äusserst kräftig oxydirendes Agens auftrete, mit den damaligen Vorstellungen der Chemiker in so üblem Einklange, dass die über das Dasein des Ozons geäusserten Zweifel mir keineswegs unerwartet waren, obwohl man von der Richtigkeit meiner Angabe durch eine genaue Wiederholung der von mir beschriebenen Versuche leicht sich hätte überzeugen können. Ein solches *Schicksal* haben aber bis jetzt alle neuentdeckten und von

der Gewöhnlichkeit stark abweichenden Thatsachen gehabt und es wird diess wohl auch fernerhin der Fall sein, schon deshalb, weil in der moralischen Welt das Gesetz der Trägheit eben so gut als in der physikalischen seine Geltung hat.

In Betracht der allgemeinen Thatsache, dass der gewöhnliche Sauerstoff für sich allein bei gewöhnlicher Temperatur keine oxydirende Wirksamkeit zeigt, und von der Voraussetzung ausgehend, dass, wie das Ozon und Antozon zu neutralem Sauerstoff sich auszugleichen vermögen, so umgekehrt auch der Letztere unter geeigneten Umständen in seine beiden chemischen Gegensätze (Θ und Θ) auseinander gehen könne, musste ich es für wahrscheinlich halten, dass der langsamen Oxydation so vieler Materien, welche der neutrale Sauerstoff unter der Mitwirkung des Wassers schon bei gewöhnlicher Temperatur als solcher zu bewerkstelligen scheint, dessen chemische Polarisation (wie ich der Kürze halber diesen Entzweiungsvorgang zu bezeichnen pflege) vorausgehe und das hierbei auftretende Ozon in der Regel mit der vorhandenen oxydirbaren Materie sich verbinde, während das complementäre Antozon mit dem Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd zusammentrete. Die bezeichneten Thatsachen und Vermuthungen waren es auch, welche mich veranlassten zu untersuchen, ob bei der langsamen Verbrennung des Phosphors, welche ich damals schon als das Vorbild aller langsamen, unter der Mitwirkung des Wassers in der atmosphärischen Luft stattfindenden Oxydationen betrachtete, nicht ausser dem Ozon auch noch Wasserstoffsuperoxyd zum Vorschein komme, dessen Bildung Platz greifen musste, wenn nach meiner Vermuthung bei der besagten Verbrennung der neutrale Sauerstoff in seine beiden thätigen Modificationen sich spaltete.

Wie aus meinen früheren Mittheilungen bekannt ist, bilden sich unter den erwähnten Umständen in der That auch merkliche Mengen von HO_2, und nach Feststellung dieser Thatsache konnte es für mich kaum mehr zweifelhaft sein, dass auch noch in anderen Fällen langsamer Oxydation das gleiche Superoxyd erzeugt werde. Mit Hülfe der von mir aufgefundenen, *für* HO_2 ebenso empfindlichen als sicheren

Reagentien wurde es mir leicht, darzuthun, dass bei der langsamen Oxydation einer Anzahl von Metallen, z. B. des Zinks, Cadmiums, Bleies etc., Wasserstoffsuperoxyd gebildet werde und bei derjenigen des letztgenannten Metalls vermochte ich noch die weitere und in theoretischer Hinsicht nicht unwichtige Thatsache zu ermitteln, dass der dabei verbrauchte Sauerstoff zur Hälfte an das Blei, zur Hälfte an das Wasser trete, um HO_2 zu erzeugen.

Meine späteren Versuche stellten heraus, dass auch bei der langsamen Oxydation einiger organischer Materien, z. B. der in Wasser gelösten Gerbsäuren, Gallussäure, Pyrogallussäure und des Hämatoxylins HO_2 sich erzeuge und zwar rasch und ziemlich reichlich (namentlich mit Pyrogallussäure) bei Anwesenheit alkalischer Substanzen. Eben so fand ich, dass beim Zusammentreffen gewöhnlichen Sauerstoffs mit dem an Alkalien gebundenen Indigoweiss (der Küpe der Färber) merkliche Mengen Wasserstoffsuperoxyd entstehen, welche Bildungsweise in mehr als einer Hinsicht zu den merkwürdigsten gehört.

Wie aus obigen Angaben zu ersehen ist, haben die Ergebnisse meiner neuesten Untersuchungen die Zahl der organischen Materien, bei deren langsamer, durch den atmosphärischen Sauerstoff bewerkstelligter Oxydation HO_2 erzeugt wird, noch bedeutend vermehrt, so dass wir heute schon Dutzende unorganischer und organischer Stoffe kennen, deren langsame Oxydation die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds zur Folge hat.

Wenn nun aber so ganz verschiedenartige oxydirbare Materien, wie der Phosphor, das Zink, die Gerbsäuren, das Indigoweiss, der Aether, der Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol, die Camphene, die flüssigen Kohlenwasserstoffe, überhaupt die sauerstoffhaltigen ätherischen Oele, die Oelsäure etc. bei ihrer langsamen Oxydation die Erzeugung von HO_2 verursachen, so lässt sich kaum daran zweifeln, nicht nur, dass noch viele andere bei gewöhnlicher Temperatur sich oxydirende Substanzen ein solches Verhalten zeigen werden, sondern dass auch bei jeder langsamen Oxydation, für deren

Stattfinden die Anwesenheit von Wasser eine unerlässliche Bedingung ist, Wasserstoffsuperoxyd gebildet werde.

Hängt aber meiner Annahme gemäss die Bildung des unter diesen Umständen auftretenden Superoxyds mit der chemischen Polarisation des neutralen Sauerstoffs zusammen, so würde hieraus folgen, dass dieser Sauerstoff als solcher zu jeglichem Oxydationswerk unfähig sei und ein solches erst dann zu vollbringen vermöge, nachdem er in seine beiden thätigen Modificationen auseinander gegangen, welche Spaltung durch die zwei gleichzeitig wirkenden chemischen Ursachen bestimmt wird: durch das Bestreben der oxydirbaren Materie mit dem Ozon und durch die Neigung des Wassers mit dem Antozon zu HO_2 sich zu verbinden.

Nach den voranstehenden Auseinandersetzungen ist kaum nöthig noch ausdrücklich zu bemerken, dass nach meinem Dafürhalten die Oxydationsvorgänge, welche in Folge des Athmens im thierischen Organismus stattfinden, wie auch diejenigen, auf welchen die Verwesung organischer Materien beruht, nicht durch den neutralen atmosphärischen Sauerstoff verursacht werden, sondern den besagten Vorgängen ebenfalls die chemische Polarisation dieses Grundstoffs vorausgehe, welche Ansicht ich übrigens schon längst ausgesprochen habe und die ich nur deshalb jetzt wieder erwähne, weil die in der voranstehenden Mittheilung gemachten Angaben mir weitere thatsächliche Gründe für die Richtigkeit meiner Annahme zu liefern scheinen.

Um auch noch einige Worte über diejenigen Oxydationen zu sagen, welche bei höheren Temperaturen ohne Beisein des Wassers oder die Mitwirkung irgend einer anderen Materie scheinbar durch den neutralen Sauerstoff als solchen bewerkstelligt werden, wie uns hievon die rasche Verbrennung so vieler Körper ein Beispiel liefert, so halte ich es für wahrscheinlich, dass auch unter diesen Umständen der wirklichen Oxydation der Materien die chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffs vorausgehe und in der Regel das Ozon es sei, durch welches das Oxydationswerk vollbracht werde. Der Umstand, dass hierbei, bis jetzt wenigstens, weder die eine noch die andere thätige Modification des Sauerstoffs

wahrgenommen worden, beweist, wie mir scheint, nichts gegen die Richtigkeit meiner Vermuthung, denn wir wissen, dass das freie Ozon und Antozon schon bei einer Temperatur von 150° wieder in neutralen Sauerstoff übergeführt werden. Wenn also z. B. bei der Erhitzung des Phosphors auch der mit diesem Körper in Berührung stehende O in Θ und Θ sich spaltete und letzteres allein zur Bildung der Phosphorsäure beitrüge, so könnte das rückständige complementäre Θ die obwaltende Temperatur nicht aushalten, d. h. es müsste dasselbe in O sich umwandeln, um unter dem zweifachen Einflusse noch unverbrannten Phosphors und der Wärme abermals chemisch polarisirt zu werden, so dass ein gegebenes Volumen neutralen Sauerstoffgases bei Anwesenheit einer gehörigen Menge von Phosphor gerade so vollständig verschwinden müsste, als ob das besagte Gas schon anfänglich ozonisirter Sauerstoff gewesen wäre.

In dieser Beziehung lässt sich die langsame Verbrennung des Phosphors mit seiner raschen vergleichen; denn es ist eine schon längst bekannte Thatsache, dass der atmosphärische Sauerstoff, gleichzeitig mit Wasser und einer gehörigen Menge Phosphor in einem verschlossenen Gefäss in Berührung gesetzt, unter Bildung von Phosphorsäure vollständig verschwindet, so dass es scheint, als ob wie bei der raschen, so auch bei der langsamen Verbrennung des Phosphors der gewöhnliche Sauerstoff als solcher von der oxydirbaren Materie aufgenommen werde. Dass dem aber nicht so sei und unter diesen Umständen (gleichsam als Zwischenstadium des in Rede stehenden Oxydationsvorgangs) freies Ozon und Wasserstoffsuperoxyd zum Vorschein kommen, haben meine Versuche ausser Zweifel gestellt, aus welcher Thatsache ich den Schluss ziehe, dass die langsame Verbrennung des Phosphors eine Folge der chemischen Polarisation des neutralen Sauerstoffs sei und jene durch das Ozon allein bewerkstelligt werde. Dass das in dem verschlossenen Gefäss während der besagten Verbrennung frei auftretende Ozon mit dem Phosphor sich verbindet und deshalb wieder verschwindet, versteht sich von selbst, es *fragt* sich aber, was aus dem Sauerstoff werde, welcher zur *Bildung* des Wasserstoffsuperoxyds verwendet wird. Dass

etzteres längere Zeit mit Phosphor unzersetzt in Berührung tehen könne, habe ich schon vor Jahren gezeigt, aber auch beobachtet, dass es doch allmählich verschwinde unter Bildung von Phosphorsäure, so dass es den Anschein hat, als ob das Wasserstoffsuperoxyd doch, wenn auch langsam, auf den Phosphor oxydirend einzuwirken vermöge. Dem ist aber in Wirklichkeit nicht so, und verhält sich die Sache in folgender Weise. Aus einer uns noch völlig unbekannten Ursache zerfällt HO_2 schon bei gewöhnlicher Temperatur von selbst nach und nach in Wasser und neutralen Sauerstoff, welche spontane Zersetzung natürlich auch bei Anwesenheit des Phosphors stattfindet. Kommt nun der aus HO_2 stammende O mit P und HO in Berührung, so wird er wie jeder andere gewöhnliche Sauerstoff chemisch polarisirt und wirkt das in Folge hievon auftretende Ozon oxydirend auf den Phosphor ein, während das complementäre Antozon mit dem vorhandenen Wasser HO_2 erzeugt, das allmählich ebenfalls wieder in HO und O zerfällt, und wie man leicht einsieht, geht die spontane Zersetzung und Wiederbildung von HO_2 wie auch die Oxydation des Phosphors so lange fort, bis alles Superoxyd verschwunden ist. Im Wesentlichen finden bei der langsamen Verbrennung des Phosphors die eben beschriebenen Vorgänge statt: erst Spaltung des neutralen Sauerstoffs in Ozon und Antozon, hierauf erfolgende Oxydation des Phosphors durch Θ und Verbindung des Θ mit HO zu Wasserstoffsuperoxyd, allmähliche Zersetzung des letztern in O und HO, welche durch das vorhandene freie Θ noch beschleunigt wird, abermalige Polarisation dieses O u. s. w., so dass also auch bei der langsamen wie bei der raschen Verbrennung des Phosphors aller vorhandene Sauerstoff zur Bildung von Phosphorsäure verwendet wird.

Zu Gunsten der Vermuthung, dass unter dem Einfluss oxydirbarer Materien und der Wärme auch der wasserfreie neutrale Sauerstoff in seine zwei thätigen Modificationen auseinander gehe und je nach der Natur des vorhandenen oxydirbaren Körpers dessen Oxydation entweder durch Θ oder Θ bewerkstelligt werde, dürften vielleicht die im Nachstehenden bezeichneten *Thatsachen* sprechen.

Das Baryumoxyd, bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen gleichgültig gegen den neutralen Sauerstoff, nimmt bekanntlich im erhitzten Zustand ziemlich gierig noch ein Aequivalent des Gases auf und wird dadurch in ein Superoxyd verwandelt, welches sich wie ein Antozonid verhält und dem ich deshalb die Formel $BaO + \Theta$ gebe. Auch wissen wir, dass unter den gleichen Umständen das Kali und Natron, noch leichter aber die Metalle dieser Oxyde in antozonidische Superoxyde übergeführt werden. Ebenso bekannt ist, dass einige Oxyde der schwerern Metalle beim Erhitzen in gewöhnlichem Sauerstoff sich höher oxydiren und der hierbei aufgenommene Sauerstoff im Θ-Zustande sich befindet, wie uns hievon das Bleioxyd ein Beispiel liefert, welches unter den erwähnten Umständen in Mennige d. h. in eine Verbindung von Bleisuperoxyd ($PbO + \Theta$) mit Bleioxyd sich verwandelt. Noch andere Oxyde oder deren Metalle sind so, dass sie mit alkalischen Substanzen in gewöhnlichem Sauerstoff gehörig erhitzt, zu Säuren sich oxydiren, welche Ozonide sind, in welchem Falle z. B. das Mangan und dessen Oxyde sich befinden.

Wie dem Allem aber auch sein möge, so viel ist gewiss, dass die Hypothese der chemischen Polarisirbarkeit und dreier allotropen Zustände des Sauerstoffs meine neuern und neuesten Untersuchungen über die Oxydation geleitet hat und ich ihr allein die Ermittelung von Thatsachen verdanke, welche, wie man dieselben auch deuten möge, für die theoretische Chemie ihre Bedeutung haben. Schon ihrer Fruchtbarkeit allein halber werde ich daher meine Ansichten so lange festhalten, bis ihre Unrichtigkeit durch Thatsachen (nicht durch Formeln) dargethan sein wird, was bis jetzt noch nicht geschehen ist.

VI.

Ueber das Auftreten thätigen Sauerstoffs bei der langsamen Oxydation verdampfbarer organischer Materien.

Da nach meinem Dafürhalten die Ergebnisse meiner ältern und neuern Untersuchungen es so gut als gewiss machen, dass

die langsame Verbrennung des Phosphors das Vorbild aller in der atmosphärischen Luft bei gewöhnlicher Temperatur stattfindenden Oxydationen sei, so finde ich es angemessen, auf diese typische Erscheinung zurückzukommen und einiger weitern Thatsachen zu erwähnen, von denen ich glaube, dass sie zu Gunsten meiner Ansicht sprechen.

Es ist von mir zu seiner Zeit gezeigt worden, dass bei der besagten Verbrennung neben freiem ozonisirtem Sauerstoff gleichzeitig auch Wasserstoffsuperoxyd zum Vorschein komme, gerade so, wie diess bei der Elektrolyse des Wassers geschieht, und dass in beiden Fällen alle die Umstände, welche das Auftreten von Θ verhindern, auch dasjenige von HOΘ hemmen, welches Zusammengehen eine Consequenz meiner Polarisationshypothese ist.

Es giebt indessen viele Fälle langsamer Oxydation, wo zwar Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird, aber kein freies Ozon zum Vorschein kommt, wie diess z. B. bei der Oxydation vieler Metalle: des Zinks, Bleis u. s. w., der Gallus- und Pyrogallussäure, des an Kali gebundenen Indigoweiss u. s. w. Der Fall ist und als Regel kann gelten, dass bei der langsamen Oxydation aller derjenigen Materien, welche während dieses Vorgangs in festem oder flüssigem Zustande sich befinden, kein Ozon, sondern nur Wasserstoffsuperoxyd zum Vorschein kommt.

Anders verhält sich die Sache bei der langsamen Oxydation solcher Substanzen, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder weniger leicht verdampfbar sind, wobei nach meinen Beobachtungen immer thätiger Sauerstoff auftritt.

Dass der Phosphor, wenn auch in einem schwachen Grade schon bei gewöhnlicher Temperatur verdampft, ist bekannt und ich habe in einer meiner früheren Arbeiten über die langsame Verbrennung des genannten Körpers gezeigt, dass bei diesem Vorgang um so reichlicher Ozon und Wasserstoffsuperoxyd zum Vorschein kommen, je günstiger die Umstände der Verdampfung des Phosphors sind. Alles Uebrige sonst gleich, verdunstet derselbe rascher bei höherer als bei niederer Temperatur, in verdünnter Luft ebenfalls rascher als in dichterer und diese die *Verdampfung fördernden* Umstände sind es auch,

welche das Auftreten des Ozons und die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds begünstigen, wie umgekehrt Abkühlung und Verdichtung des Sauerstoffs oder der atmosphärischen Luft die beiden Vorgänge hemmen.

Diese und noch einige andere Thatsachen liessen mich daher vermuthen, dass der dampfförmige und nicht der feste Phosphor es sei, durch welchen die Ozonisation des Sauerstoffs eingeleitet werde; denn wie mir scheint, ist gerade die Dampfförmigkeit die erforderliche physikalische Bedingung, damit ein Theil des auftretenden gasförmigen Ozons in das umgebende Luftmedium sich zerstreuen könne, ohne sofort vom Phosphor aufgenommen zu werden, dessen Dampf als solcher durch die überstehende Luft nicht sich zu verbreiten vermag, weil derselbe nach Maassgabe seiner Bildung durch einen Theil des auftretenden Ozons in der Nähe des festen Phosphors sofort oxydirt wird.

Dass auch bei der langsamen Verbrennung des Aetherdampfes neben Wasserstoffsuperoxyd activer Sauerstoff zum Vorschein komme, haben meine früheren Versuche dargethan und nachstehende Angaben werden zeigen, dass ein Gleiches geschehe bei der langsamen Oxydation aller Materien, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder weniger rasch verdampfen und die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd veranlassen.

Bekanntlich ist das Jodkaliumstärkepapier eines der empfindlichsten Reagentien auf den thätigen Sauerstoff, weniger, aber doch noch sehr empfindlich sind durch Indigotinctur gebläute feuchte Papierstreifen, welche durch das Ozon gebleicht werden. Es können deshalb die genannten Reagenspapiere dazu dienen, das Vorhandensein schon sehr kleiner Ozonmengen nachzuweisen. Hängt man in kleinen lufthaltigen Flaschen, deren Boden mit den früher erwähnten Camphenölen oder flüssigen Kohlenwasserstoffen bedeckt ist, welche bei ihrer langsamen Oxydation Wasserstoffsuperoxyd oder ein organisches Antozonid erzeugen (man sehe die nächstfolgende Mittheilung) feuchte Streifen von Jodkaliumstärke- oder Indigopapier auf, so werden erstere gebläut, letztere gebleicht werden, rascher oder langsamer, je nach den obwal-

tenden Umständen, wobei als Regel gelten kann, dass alles Uebrige sonst gleich, die genannte Färbung und Entfärbung um so rascher erfolgt, je schneller die im Gefässe befindliche oxydirbare Flüssigkeit Wasserstoffsuperoxyd zu erzeugen vermag. Versteht sich von selbst, dass die Wärme einen sehr merklichen Einfluss ausübt und zwar so, dass das Auftreten des thätigen Sauerstoffs um so rascher und reichlicher erfolgt, je höher innerhalb gewisser Grenzen die Temperatur ist. In sehr vielen Fällen wird die Oxydation des mit den genannten Flüssigkeiten in Berührung stehenden atmosphärischen Sauerstoffs auch durch das Sonnenlicht begünstigt in der Weise, dass dieselbe unter sonst gleichen Umständen in der Dunkelheit entweder gar nicht oder nur äusserst langsam, im zerstreuten Lichte merklich rascher und im unmittelbaren Sonnenlicht am schnellsten stattfindet, wie diess aus der langsamen oder raschen Bläuung oder Bleichung der erwähnten Reagenspapiere erkannt wird.

LXI.

Ueber Sauerstoff und Wasserstoffsuperoxyd.

Von

A. Baudrimont.

(Compt rend. t. 62, p. 829.)

Baryum und *Mangan*, die man gewöhnlich unter die mit Unrecht als zweiatomige, von mir als Diplotype bezeichneten Körper rechnet, zeigen in den Eigenschaften ihrer Superoxyde sehr wesentliche Unterschiede, die auch bereits längst bekannt sind. So giebt z. B. Mangansuperoxyd mit Salzsäure Chlor, Baryumsuperoxyd dagegen unter denselben Umständen Wasserstoffsuperoxyd: Thenard fand, dass das letztere in Berührung mit Baryumsuperoxyd unzersetzt bliebe, während es durch Mangansuperoxyd in Wasser und Sauerstoff zerlegt wurde.

Während das zweite Atom Sauerstoff im Braunstein das Chlor in der Salzsäure unter Bildung von Wasser austreibt, ist der Sauerstoff im Baryumsuperoxyd, wenigstens unter den

gewöhnlichen Umständen, nicht dazu befähigt, denn weder Thenard noch andere Chemiker, die sich mit dem Gegenstande beschäftigt haben, haben je das Freiwerden von Chlor bemerkt. Man kann also wohl annehmen, dass das Chlor grössere Verwandtschaft zum Wasserstoff hat, als der Sauerstoff des Baryumsuperoxyds, während beim Sauerstoff des Mangansuperoxyds das Gegentheil stattfindet. Ein Beweis dafür ist folgender Versuch.

Füllt man eine Flasche, die etwas Wasser und feingepulvertes Baryumsuperoxyd enthält, mit Chlorgas, so verschwindet beim Umschütteln unter lebhafter Reaction das Chlor und bei Beendigung des Versuchs ist die Flasche mit reinem, gegen Ozonpapier unempfindlichen Sauerstoffgas gefüllt.

Auch aus folgenden Versuchen geht der Unterschied zwischen Baryum- und Mangansuperoxyd hervor.

Bekanntlich giebt Schwefelweinsäure beim Erhitzen mit Mangansuperoxyd Aldehyd. Bei Anwendung von Baryumsuperoxyd bildet sich hingegen, trotz der reichlichen Entwickelung von Sauerstoff und der hohen Temperatur, kein Aldehyd, sondern man erhält Aether und einen Kohlenwasserstoff mit Sauerstoff und schwefliger Säure gemischt.

Durch Verfolgen der Analogien ist es mir gelungen, Wasserstoffsuperoxyd aus Braunstein darzustellen, was durch Baryumsuperoxyd zersetzt wird. Der hierdurch nachgewiesene Unterschied zwischen beiden Substanzen wird noch deutlicher durch den Umstand, dass bei Zusammenbringen von Wasserstoffsuperoxyd aus Baryumsuperoxyd mit solchem aus Braunstein die beiden Flüssigkeiten sich gegenseitig zersetzen, nicht gerade mit heftigem Aufbrausen, sondern langsam und andauernd.

LXII.

Ueber die flüchtigen Kohlenwasserstoffe.

Mit Hülfe seiner verbesserten Methode der fractionirten lation glaubt Warren die verschiedenen von ihm ab-

geschiedenen Kohlenwasserstoffe (s. dies. Journ. 97, 52) so rein gewonnen zu haben, dass sich ein wichtiger Punkt der Theorie, nämlich die Gesetzmässigkeit der Siedepunktsdifferenzen, an ihnen wird discutiren und wo möglich entscheiden lassen. Diess thut der Verfasser in einer neuen Mittheilung, welche eine Anzahl neuer experimenteller Thatsachen über die Siedepunkte mehrerer Kohlenwasserstoffe enthält (s. Sillim. Amer. Journ. [2] 40, No. 119, p. 216).

Was zuvörderst die Methode der Siedepunktsbestimmung anlangt, so weicht die des Verfassers von der seit Kopp's Empfehlung ziemlich allgemein üblichen darin ab, dass er das Thermometer in die siedende Flüssigkeit selbst, nicht in deren Dampf eintaucht; ferner, dass er die Unregelmässigkeiten im Sieden nicht durch Platindraht, sondern durch Stücken von Natrium beseitigt. Er hält dieses Verfahren für zuverlässiger, als das Kopp's, und führt zu seinen Gunsten nicht nur eine Anzahl plausibler Gründe, sondern auch mehrere vergleichende Versuche nach beiden Methoden an, welche in der That einiges Gewicht besitzen und plausibel sind. Wir verweisen rücksichtlich ihrer auf das Original. Wohl aber dürfte es hier am Orte sein, die neue zweckmässigere Methode der Fractionirung des Verfassers, so gut es ohne bildliche Veranschaulichung angeht, etwas genauer zu beschreiben, da auf ihr die Hauptsache, nämlich die Gewinnung reinen Materials, beruht. Sie ist nebst einer Zeichnung in Sillim. Am. Journ. [2] 40, No. 117, p. 331 fl. enthalten.

Der Apparat besteht aus einem Glaskolben mit seitlich im obersten Drittel angebrachter Tubulatur, in welche das Ende eines spiralig aufsteigenden kupfernen Schlangenrohrs eingefügt wird, während der Hals des Kolbens durch einen mit Thermometer ausgerüsteten durchbohrten Kork zu verschliessen ist. Das Schlangenrohr liegt in einem eisernen Gefäss, aufgerollt über einen hohlen Blechcylinder, der in der Mitte des Gefässes auf dessen Boden festgelöthet und dazu bestimmt ist, Frostmischungen aufunehmen, falls Substanzen von sehr niedrigem Siedepunkt fractionirt werden sollen. Der Raum zwischen dem Blechcylinder und der Wand des ihn enthaltenden Eisengefässes wird mit dem zu erwärmenden Bad an-

gefüllt bis mehrere Zoll über die oberste Windung des Schlangenrohrs. Des letzteren beide Endstücke gehen durch die Wand des Eisengefässes dicht hindurch und zwar das untere in den Tubulus des Glaskolbens (s. oben), das obere in einen Kühler, von da in ein Sammelgefäss, welches seinerseits wieder mit aufsteigenden, in einem grossen Kühlfass liegenden Verdichtungsröhren in Verbindung steht.

Es ist diess also eine Fractionirung durch aufsteigende Destillation, derartig geleitet, dass das die kupferne Schlange umgebende Flüssigkeitsbad (Wasser, Oel, Paraffin, schmelzende Metalllegirungen etc.) immer in einer etwas niedrigeren Temperatur gehalten wird, als das Thermometer in der schwach kochenden Flüssigkeit des Glaskolbens anzeigt. Dadurch werden die mitgerissenen höher siedenden Dämpfe verdichtet, fliessen in das Kochgefäss zurück und nur die bei der Temperatur des Bades siedenden Substanzen gehen über. Man sammelt bei beliebiger Temperatur Intervallen und unterwirft jede Fraction wieder für sich demselben Verfahren, bis Antheile von constantem Siedepunkt gewonnen sind. In Bezug auf die Einzelnheiten der Operationen müssen wir auf das Original verweisen.

Das Resultat der Versuche des Verfassers in Bezug auf die Siedepunktsdifferenzen ist folgendes:

Die Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{n+2} zeigten um die Vermehrung von C_2H_2 eine Zunahme des Siedepunktes in den verschiedenen Versuchsreihen von 30°, 16; 29°, 9; 29°, 9; 28°, 6; in runder Zahl um 30°. Sie waren theils dem pennsylvanischen Erdöl, theils dem Destillat der Albert-Kohle entlehnt. Es waren die Glieder C_8H_{10} bis $C_{18}H_{20}$.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_n von $C_{20}H_{20}$ bis $C_{24}H_{24}$ zeigten die Siedepunktsdifferenz von 20°, 6.

Die Kohlenwasserstoffe des Kohlentheers C_nH_{n-6}, Benzol, Toluol etc. zeigten die Siedepunktsdifferenz von 29°, 97.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{n-2} Cumol und Cymol hatten die Differenz 28°, 5; Cumol 151°, 1 und Cymol 179°, 6.

Die Nitroverbindungen der Benzolreihe zeigten die Differenz von 13°, 6, Nitrobenzol 212°, 1, Nitrotoluol 225°, 9, Nitroxylol 239°, 3.

Die homologen Basen Anilin und Toluidin die Differenz
n 17°, 1, Anilin 184°, 6, Toluidin 201°, 7, Xylidin 216° (un-
rrigirt).

Darnach nimmt der Verfasser als ausgemacht an, dass
e Vermehrung um C_2H_2 in irgend einer Verbindung nicht
e Erhöhung des Siedepunktes um eine gleiche Anzahl von
raden im Gefolge hat, dass vielmehr die Natur der Substanz
eselbe bedingt; dass ferner für den homologen Kohlen-
asserstoff C_nH_{n+2} die Annahmen Kopp's und Church's
richtig sind, indem für diese die Siedepunktsdifferenz nicht
°, 5, sondern 30° ist.

LXIII.

Wirkung der Wärme auf einige Kohlenwasserstoffe.

Von

Berthelot.

Erster Theil.

(Compt. rend. t. 62, p. 905.)

Im Verlaufe meiner Untersuchungen über die Wirkung
er Wärme auf das Acetylen fiel mir die grosse Leichtigkeit
uf, mit welcher sich dasselbe unter Einfluss der Wärme zer-
tzt, was im Widerspruch mit der ausserordentlichen Be-
ändigkeit steht, die die Synthese des Acetylens sowohl, so
ie die fast allgemeine Bildung desselben eben durch die
Wärme bezeugt.

Eine Erklärung dafür lässt sich bei näherer Prüfung der
Wirkung der Wärme auf Acetylen und andere Kohlenwasser-
offe finden.

I. Wirkung der Wärme auf Acetylen. Reines Acetylen in
nem Glasgefässe über Quecksilber bis zum Erweichen des
lases erhitzt, nimmt nach und nach an Volumen ab, indem
ch gleichzeitig theerähnliche Tropfen abscheiden. Bei nicht
ollständiger oder nur kurzer Einwirkung tritt keine sehr
erkliche Zersetzung ein, aber bei stärkerem und längerem
rhitzen wird sie beinahe vollständig. Nach halbstündigem
rhitzen war das Gasvolumen auf ein Fünftel reducirt, 97 p.C.
es ursprünglichen *Acetylens* waren verschwunden und das

noch vorhandene Gas bestand aus Wasserstoff mit 3 p.C. Acetylen, 2 p.C. Aethylen und etwas Aethylenhydrür.

Fast die ganze Menge der Bestandtheile des Acetylens findet sich in den flüssigen und festen Zersetzungsprodukten desselben wieder, die hauptsächlich aus zwei Kohlenwasserstoffen bestehen, von denen der eine flüchtig ist und die Eigenschaften des Styrols zeigt, so weit sich diess bei so kleinen Mengen mit Gewissheit nachweisen lässt, der andere feste und harzige Metastyrol zu sein scheint. Styrol, $C_{16}H_8$, hat die Zusammensetzung eines Polymeren des Acetylens: $4C_4H_2 = (C_4H_2)_4 = C_{16}H_8$.

Ausserdem treten noch Spuren von Naphthalin und Kohle auf. Bei Gegenwart von Kohle geht die Zersetzung zwar ebenso rasch vor sich, aber der Wasserstoff wird fast ganz frei, es zerfällt also der Kohlenwasserstoff in seine Elemente. Es ist diess um so merkwürdiger, als Kohle fast bei allen Wärmereactionen auftritt, bei denen Acetylen sich bildet.

Von den Metallen verhält sich Eisen am merkwürdigsten, indem seine Gegenwart die völlige Zersetzung des Acetylens bei niedrigerer Temperatur und mit grösserer Geschwindigkeit ermöglicht. Es bilden sich dabei Kohle und Wasserstoff, welcher ungefähr das halbe Volumen des ursprünglich angewandten Acetylens einnimmt, und mehrere empyreumatische Kohlenwasserstoffe, die von den oben erhaltenen verschieden sind. Nach der Menge der auf dem Eisen abgesetzten Kohle zu urtheilen, müssen diese Kohlenwasserstoffe mehr Wasserstoff enthalten, als Acetylen und seine Polymeren.

Durch Mischen des Acetylens mit Stickstoff, Kohlenoxyd, Sumpfgas oder Aethylenhydrür zersetzt es sich ein wenig langsamer, ohne jedoch sonst besondere Erscheinungen darzubieten.

Mit Wasserstoff erhitzt, zersetzt es sich gleichfalls etwas langsamer, liefert jedoch in diesem Falle mehr Aethylen, als ob bei dieser Temperatur sich Acetylen und Wasserstoff mit einander verbänden: $C_4H_2 + H_2 = C_4H_4$.

So waren nach Verlauf einer halben Stunde von 100 Th.
len 52 zersetzt und dafür unter Aufnahme von 6 Th.
stoff 12 Th. Aethylen gebildet. Demnach scheint ein

Theil dieses Aethylens durch directe Aufnahme von Wasserstoff, der andere indirect aus Acetylen entstanden zu sein.

Schliesslich sei noch an meine Beobachtungen über die Condensation des freien Acetylens durch Einwirkung von Zinkchlorür bei 250° erinnert, so wie an die über die wahrscheinliche Condensation des durch Zersetzung des dreifach gebromten Formens, C_2HBr_3, des Alkoholdampfes und der Essigsäure gebildeten Acetylens.

Aus Obigem geht also hervor, dass die Umwandlung des Acetylens durch Wärme nicht mit den Dissociationserscheinungen zu vergleichen ist, sie entsteht nicht in Folge einer Zerstörung der Verwandtschaft zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff, sondern hat einen wesentlich anderen Grund, der wohl mit der grossen Stabilität des Acetylens vereinbar ist. Die Wärme zerstört hier nicht, sie bewirkt im Gegentheil die Bildung höherer Verbindungen, die sich in der wechselseitigen Verbindung mehrerer Moleküle Acetylen zeigt. Es ist diess ein Vorgang, der wahrscheinlich bei einer grossen Anzahl von Wärmereactionen stattfindet, wenn er auch selten so klar und deutlich wie hier auftritt.

Unterwirft man die so condensirten Körper einer höheren Temperatur, so nehmen sie theils ihren ursprünglichen Zustand wieder an, theils bilden sie auch ihrerseits wieder neue Condensationen, Umwandlungen und Zersetzungen, ohne in den ursprünglichen Zustand zurückzukehren, da die zur Reproduction desselben nöthige Arbeit nicht in hinreichendem Maasse geleistet werden kann. So zersetzt sich Styrol z. B. in einer hellrothglühenden Porcellanröhre unter Reproduction einer merklichen Menge Acetylen, ausserdem erhält man Kohle, Wasserstoff, Naphthalin, die bei allen Zersetzungen auftretenden theerartigen Kohlenwasserstoffe und endlich unzersetztes Styrol.

Die Tendenz des Acetylens, eine Reihe polymerer Kohlenwasserstoffe zu produciren, scheint mir eine natürliche Consequenz seiner Zusammensetzung zu sein. In demselben Verhältniss als ein Kohlenwasserstoff 4 oder 8 Volumina Wasserstoff oder Wasserstoffsäure

$$H_2 \text{ und } 2H_2\,;\ HJ \text{ und } 2HJ,$$

fixiren kann, kann er sich auch mit allen Kohlenwasserstoffen im Allgemeinen verbinden, wie im dritten Theil dieser Abhandlung zu beweisen sein wird.

II. Wirkung der Wärme auf Aethylen und Aethylenhydrür. Diese Wirkungen können als typisch angesehen werden.

Aethylen, C_4H_4, ist etwas weniger beständig als Sumpfgas. Durch einstündiges Erhitzen bis zum Erweichen des Glasgefässes wurden nur 13 p.C. Aethylen unter Bildung von Aethylenhydrür und geringen Spuren von theerartigen Kohlenwasserstoffen und Acetylen zersetzt.

Aethylenhydrür, C_4H_6, zeigt die umgekehrte Zersetzung, die etwas leichter als die des Aethylens vor sich geht. Nach Verlauf einer Stunde waren 21 p.C. in Aethylen verwandelt. Das Letztere bildet sich gleichfalls neben etwas Kohlensäure beim Erhitzen von Aethylenhydrür mit Bleioxyd und Kupferoxyd. Wasserstoff und Aethylen in gleichen Volumen eine Stunde lang erhitzt, lieferten unter Zersetzung von 51 p.C. Aethylen eine dem entsprechende Menge Aethylenhydrür unter gleichfalls entsprechender Volumenverringerung des Gasgemisches. Demnach vereinigt sich bei beginnender Rothglühhitze das Aethylen mit den Wasserstoff direct zu Aethylenhydrür, welcher Vorgang für viele ähnliche bei der trocknen Destillation typisch sein möchte.

Umgekehrt zerlegt sich Aethylenhydrür bei derselben Temperatur in Wasserstoff und Aethylen.

Zwischen den drei Gasen Aethylen, Wasserstoff und Aethylenhydrür existirt also bei beginnender Rothglühhitze ein Gleichgewichtszustand, der besonders von ihren relativen Mengen abhängig ist, und mit den Dissociationserscheinungen verglichen werden kann.

III. Wirkung der Wärme auf gemischte Kohlenwasserstoffe. Gleiche Volumina Acetylen und Aethylen zersetzen sich bei starker Hitze gleichmässig, nach halbstündigem Erhitzen waren 66 p.C. Acetylen und ebensoviel Aethylen verschwunden. Dabei bildet hauptsächlich eine sehr flüchtige Flüssigkeit das Product der Vereinigung gleicher Volumina beider Gase, von der Zusammensetzung C_8H_6. Es ist identisch oder isomer

mit dem *Crotonylen*, wird von Brom und Schwefelsäurehydrat begierig aufgenommen, löst sich aber wenig in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung.

Acetylen mit Benzol unter denselben Bedingungen erhitzt, verliert sehr rasch $^4/_5$ seines ursprünglichen Volumens, dabei wird Wasserstoff frei, der etwas Aethylen und Aethylenhydrür enthält, aber der grösste Theil der Elemente des Acetylens verbindet sich mit dem Benzol zu einem festen in feinen Nadeln krystallisirbaren Kohlenwasserstoff, der seinen Eigenschaften nach neu zu sein scheint.

Mit Naphthalin erhält man dasselbe Resultat, nur noch schneller.

Aethylen scheint sich ebenfalls mit Benzol zu verbinden.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass das Acetylen bei beginnender Rothglühhitze auf eine Menge von Kohlenwasserstoffen direct einwirkt; dadurch kommt auf unerwartete Weise Licht in das Studium der trockenen Destillation und es wird gleichzeitig ein neuer Weg für die Synthese geöffnet, da nachgewiesen ist, dass die Wasserstoffradicale durch directe Verwandtschaft bei einer Temperatur von 600 bis 700° auf einander wirken können. Ein Hauptmoment dabei ist die Zeit.

Ohne Zweifel können also die meisten Kohlenwasserstoffe durch directe Synthese erhalten werden, wie es mit den Homologen $(C_2H_2)_n$ schon auf indirectem Wege der Fall war.

Von diesem Gesichtspunkte aus verdienen die durch Condensation des Acetylens entstandenen Producte ganz besondere Aufmerksamkeit. Schon durch die Bildung von Benzol aus dreifach gebromtem Formen $(C_2H)Br_3$ und Kupfer war ich darauf gekommen, das Benzol als aus der Vereinigung von drei Atomen Acetylen hervorgegangen anzusehen, dasselbe lässt sich vom Styrol beweisen. Das Acetylen wäre also die wirkliche Grundlage für die aromatische Reihe, wie sich aus folgender Uebersicht ergiebt, der zum Vergleich noch die Reihe der den Fettsäuren entsprechenden Kohlenwasserstoffe beigegeben ist:

(Unbekannt)	C_2H_2	Acetylen (C_2H) d. h.	C_4H_2
Aethylen	$(C_2H_2)_2$	Fumaren (unbekannt)	$(C_4H_2)_2$
Propylen	$(C_2H_2)_3$	Benzol	$(C_4H_2)_3$
Butylen	$(C_2H_2)_4$	Styrol	$(C_4H_2)_4$
Amylen	$(C_2H_2)_5$	Naphthalinhydrür	$(C_4H_2)_5$
Caproylen	$(C_2H_2)_6$	Diphenylhydrür	$(C_4H_2)_6$
Oenanthylen	$(C_2H_2)_7$	Benzyl	$(C_4H_2)_7$
Caprylen	$(C_2H_2)_8$	Retinolen	$(C_4H_2)_8$

LXIV.

Neue Kohlenwasserstoffe aus dem Kohlentheer.

Ausser den schon früher (s. dies. Journ. **89**, 56) beschriebenen Hydrüren und denen der Benzolreihe hat Schorlemmer aus den leichten Oelen des Kohlentheers noch andere Kohlenwasserstoffe isolirt, welche durch concentrirte Schwefelsäure angegriffen werden (Proceed. of the Royal Soc. **15**, No. 84, p. 132).

Wenn das mit Schwefelsäure wiederholt geschüttelte Oel durch Destillation von den nicht angegriffenen Kohlenwasserstoffen befreit ist, hinterbleibt eine schwarze theerige Masse (etwa die Hälfte des rohen Oels), welche, stärker erhitzt, zwischen etwa 200 — 300° ein braunes Oel von sehr unangenehmem Geruch giebt, während eine schwarze Pechmasse zurückbleibt. Dieses Oel kann nur durch fortgesetzte fractionirte Destillationen über Kalihydrat und Natrium in mehrere Substanzen von constantem Siedepunkt und völliger Flüchtigkeit geschieden werden und diese Substanzen sind Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n-4}.

Der Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ kocht bei 210° C. und hat die Dampfdichte 6,98 (berechnet 6,68).

Der Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{24}$ siedet bei 240° C. und hat die Dampfdichte 7,06—7,02 (berechnet 6,65). Beider Dampfdichten sind nicht ganz genau, weil etwas kohlige Masse im Ballon sich gebildet hatte.

Der Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{28}$ siedet bei 280° C.

Alle drei sind farblos, stark lichtbrechend, leichter als Wasser und riechen wie die Wurzeln von Mohrrübe oder

Pastinake. Sie verbinden sich heftig mit Brom zu leicht zersetzlichen Körpern von süsslichem Geruch, von denen nur die Verbindung $C_{14}H_{24}Br_2$ einigermassen beständig war.

Sie werden durch Salpetersäure in eine ölige Nitroverbindung von widrigem Geruch umgewandelt, welche durch Zinn und Salzsäure theils in Salmiak, theils in eine salzsaure Base zerfallen, deren Lösung durch Kalilauge ölig gefällt wird, an der Luft sich violett färbt und mit Platinchlorid eine dunkelviolette theerartige Masse giebt.

Bei der Oxydation durch Schwefelsäure und Kalibichromat bildeten sich Kohlensäure, Essig- und Ameisensäure, vielleicht auch Buttersäure und eine harzige fettähnliche Säure.

Der Verfasser ist der Ansicht, dass die obigen Kohlenwasserstoffe, welche sich von einander durch die Differenz C_2H_4 unterscheiden, Polymere des Acetylens seien, also die Formel $(C_nH_{2n-2})_2$ erheischen und auf ähnliche Art entstehen, wie die Polymeren Diamylen aus Amylen und Diallyl aus Allyl.

LXV.

Ueber die Chlorderivate des Benzols.

Von

E. Jungfleisch.

(Compt. rend. t. 62, p. 635.)

Ein systematisches Studium der sämmtlichen Derivate eines und desselben Kohlenwasserstoffs ist besonders deshalb von Werth, weil es die successiv auftretenden Veränderungen in den physikalischen Eigenschaften der betreffenden Körper sowohl wie in den chemischen veranschaulicht. Von diesem Standpunkt aus ist die folgende Arbeit über die Chlorderivate des Benzols, deren einige schon von anderen Chemikern untersucht worden sind, unternommen.

Da das Benzol mehrere isomere Reihen von Chlorsubstitutionsproducten liefert, so war es zur Vermeidung von Zusammenstellungen einander nicht entsprechender Substanzen nöthig, zur Darstellung möglichst dieselben Reactionen syste-

matisch anzuwenden, in diesem Falle die Einwirkung von Chlor auf Benzol bei Gegenwart von Jod.

Das *einfach gechlorte Benzol*, $C_{12}H_5Cl$, schon von Church dargestellt, ist eine bei 133° siedende, bei — 40° krystallinisch erstarrende Flüssigkeit von 1,118 spec. Gew. bei 10°.

Das *zweifach gechlorte Benzol*, $C_{12}H_4Cl_2$, von H. Müller zuerst dargestellt, ist fest, krystallisirt aus alkoholischer oder ätherischer Lösung in grossen farblosen glänzenden Krystallen, die das spec. Gew. 1,459 bei 20° haben und bei 53° zu einer Flüssigkeit schmelzen, die bei 171° siedet.

Das *dreifach gechlorte Benzol*, $C_{12}H_3Cl_3$, existirt in zwei verschiedenen Modificationen, deren eine von Mitscherlich beschrieben worden ist. Die zweite auf dem oben erwähnten Wege erhaltene Modification, von der hier allein die Rede ist, stellt farblose Krystalle vom spec. Gew. 1,575 dar, schmilzt bei 16° und siedet bei 206°.

Diese merkwürdige Isomerie dürfte wohl der Kenomerie Berthelot's zuzuzählen sein, indem der eine der beiden Körper aus dem Typus Benzol, $C_{12}H_6$, durch directe Substitution, der andere durch Elimination aus dem Typus $C_{12}H_6Cl_6$ entstanden wäre. Da in der Reihe der Derivate des Benzols wahrscheinlich noch viele derartige Isomerien vorkommen, so ist es erklärlich, warum oben auf das nothwendige Vorhandensein gleichartiger Bedingungen besonders hingewiesen wurde.

Das *vierfach gechlorte Benzin*, $C_{12}H_2Cl_4$, krystallisirt aus Alkohol in feinen langen Nadeln, aus Aether in farblosen schönen Krystallen vom spec. Gew. 1,748 bei 10°; es schmilzt bei 139° und siedet unverändert bei 240°.

Das *fünffach gechlorte Benzin*, $C_{12}HCl_5$, krystallisirt aus Alkohol in feinen farblosen Nadeln, schmilzt bei 69° und siedet bei 270°.

Hieran schliesst sich der von H. Müller beschriebene Chlorkohlenstoff, das *sechsfach gechlorte Benzol*, $C_{12}Cl_6$, dessen Krystalle bei 220° schmelzen und sich bei viel niedrigerer Temperatur bereits verflüchtigen.

Die Dichtigkeiten und die Atomvolumina wachsen bei obigen Verbindungen mit der Zunahme des Chlorgehalts, doch

ıd die angegebenen Zahlen nicht genau vergleichbar, können so auch kein scharfes Resultat geben, da die Bestimmungen le bei fast gleicher Temperatur gemacht sind, also für die rschiedenen Substanzen unter sehr verschiedenen physiılischen Bedingungen.

Die Siedepunkttemperaturen steigen ziemlich regelässig, nähern sich indess etwas:

			Differenz
$C_{12}H_5Cl$	siedet bei	133°	38°
$C_{12}H_4Cl_2$	„ „	171°	35°
$C_{12}H_3Cl_3$	„ „	206°	34°
$C_{12}H_2Cl_4$	„ „	240°	30°
$C_{12}HCl_5$	„ „	270°	
$C_{12}Cl_6$	unbestimmt.		

Von besonderer Wichtigkeit sind die Schmelzpunkttemıraturen, die auf den ersten Blick ganz unregelmässig zu ıin scheinen.

			Differenz
$C_{12}H_5Cl$	schmilzt bei	— 40°	+ 93°
$C_{12}H_4Cl_2$	„ „	53°	— 37°
$C_{12}H_3Cl_3$	„ „	16°	+ 123°
$C_{12}H_2Cl_4$	„ „	139°	— 70°
$C_{12}HCl_5$	„ „	69°	+ 151°
$C_{12}Cl_6$	„ „	220°	

Bei näherer Betrachtung lassen sich nämlich darin zwei iemlich regelmässige Reihen finden:

			Differenz				Differenz
$_{12}H_5Cl$	schmilzt bei	— 40°	56°	$C_{12}H_4Cl_2$	schmilzt bei	53°	86°
$_{12}H_3Cl_3$	„ „	16°	53°	$C_{12}H_2Cl_4$	„ „	139°	81°
$_{12}HCl_5$	„ „	69°		$C_{12}Cl_6$	„ „	220°	

Untersucht man von diesem Gesichtspunkt aus die beannt gewordenen Arbeiten über die gebromten und nitrirten erivate des Benzols, so findet man ähnliche Differenzen, nur nd dieselben nicht so zahlreich, da die betreffenden Körper ıf sehr verschiedene Weisen erhalten worden waren.

Es ist nun aber auch geglückt, von obigen Chlorderiıten wenigstens je ein Nitroderivat zu erhalten, die alle das eiche Verhalten zeigen, wie sich aus einer späteren Abhandng ergeben wird.

Nachdem diess festgestellt ist, wirft sich die Frage auf, analoge Verhält*nisse zwischen* den verschiedenen Benzol-

derivaten, wie Phenol, Anilin etc., bei Substitution mit Chlor obwalten oder ob dieselben nur für das Benzol existiren.

Untersuchungen, die noch nicht abgeschlossen sind, deuten darauf hin, dass auch in anderen Reihen gleiche Verhältnisse vorhanden sind.

LXVI.

Einige Derivate des Toluidins.

Von

P. Jaillard.

(Compt. rend. t. 60, p. 1096.)

Das *Toluidin* gehört zur Klasse der primären Monamine und verhält sich dem Ammoniak in so fern ähnlich, als es sich mit Säuren verbindet, Metallbasen abscheidet und mit den Alkoholradicalen elektro-positive zusammengesetztere Derivate giebt. Ob es aber auch Amide bildet, sich mit den Aldehyden verbindet und mit Cyansäure oder Schwefelcyansäure den Harnstoffen ähnliche Producte liefert, diess sollten die nachfolgenden Versuche entscheiden.

1) Das Toluidin oder Toluylamin bildet Amide und diese lassen sich je nach der Atomigkeit der dabei ins Spiel tretenden Säure unterscheiden in Mono-, Di-, Tri- etc. Toluidide.

Die Monotoluidide entstehen in derselben Weise wie die gewöhnlichen Monamide durch Einwirkung von Chloriden organischer Säureradicale auf Toluidin nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} R \\ Cl \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} C_{14}H_7 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} C_{14}H_7 \\ R \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

Auf diese Weise wurde das Aceto-, Butyro-, Valero- und Benzotoluidid dargestellt. In Bezug auf das letztere ist Folgendes hervorzuheben. Giesst man Benzoylchlorür nach und nach zu Toluidin, so entsteht ein Zischen, wie wenn man glühendes Eisen in Wasser taucht. Nach Beendigung der Reaction erstarrt das Gemenge zu einer sehr harten Masse. Diese wird gepulvert, mit siedendem, schwach angesäuerten Wasser behandelt, auf das Filter gebracht, sorgfältig ausgewaschen und dann in kochendem Alkohol von 90° gelöst. Beim Erkalten bilden sich lange, farb- und geruchlose Na-

dein, welche unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether sind. Sie schmelzen bei 160° und verflüchtigen sich ohne Zersetzung erst bei 232°. Durch Alkalien werden sie nur in der Wärme in Toluidin und Benzoësäure umgewandelt. Die Analyse gab:

	I.	II.	III.	Ber.
Kohlenstoff .	79,3	79,2	—	79,62
Wasserstoff .	6,19	6,4	—	6,16
Stickstoff . .	—	—	6,3	6,63
Sauerstoff . .	—	—	—	7,58

Die Verbindung hat also die Formel: $\left.\begin{matrix} C_{14}H_7 \\ C_{14}H_5O_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$ und kann als Benzotoluidid bezeichnet werden oder als Azotür von Toluenyl, Benzoyl und Wasserstoff.

2) Während sich das Ammoniak in gleichen Aequivalenten mit den Aldehyden der einatomigen Alkohole $C_{2n}H_{2n+2}O_2$ und mit den Aldehyden der aromatischen Reihe im Verhältniss von 2 : 3 Aeq. vereinigt, tritt das Toluidin nach den Untersuchungen von Schiff mit der ersten Art von Aldehyden im Verhältniss von 2 : 2 Aeq. zu Diaminen zusammen. Es war hiernach interessant zu untersuchen, wie es sich zu den Aldehyden der aromatischen Glykole, z. B. zum Salicylhydrür, verhält. Wenn man Salicylhydrür auf Toluidin giesst, löst sich letzteres, die Masse erhitzt sich, wird schwarz und wenn man sie dann auf 50° erwärmt, erstarrt sie beim Erkalten in langen, lebhaft gelben Nadeln. Dieselben werden aus Alkohol umkrystallisirt; sie sind dann geruchlos, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, schmelzen bei 100° und verflüchtigen sich erst bei einer höheren Temperatur. Von Alkalien werden sie besonders in der Wärme zersetzt, verdünnte Säuren lösen sie auch in der Kälte, zersetzen sie aber in der Wärme unter Entwickelung von Spiraeaöl. Salzsäure bildet eine krystallisirbare Verbindung damit und diese giebt das Chloroplatinat, $C_{28}H_{13}NO_2,HCl,PtCl_2$. Die Analyse gab:

	I.	II.	III.	IV.	Ber.
C	80,60	79,86	80,00	—	79,62
H	6,24	6,08	6,14	—	6,16
N	—	—	—	6,14	6,63
O	—	—	—	—	7,58

Die rationelle Formel ist demnach: $\left.\begin{matrix} C_{14}H_7 \\ C_{14}H_5O_2 \\ H \end{matrix}\right\}N$, d. i. Azotür des Toluenyl, Salicyl und Wasserstoff oder Toluyl-Salicylamin, isomer mit Benzo-Toluidid.

3) Gegen schwefelhaltige Oele verhält sich das Toluidin wie das Ammoniak. Löst man es in Schwefelcyanallyl und hält die Lösung mehrere Stunden auf 108°, so bilden sich beim Erkalten viele glimmerartige Kryställchen, die aus 85grād. Alkohol unkrystallisirt, geruchlos, unlöslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol und Aether und bei 112° schmelzbar sind. Mit Quecksilberoxyd oder Bleioxyd gemischt geben sie ihren Schwefel ab und liefern eine aus Alkohol in strahligen Massen krystallisirende Verbindung, welche sich in verdünnter Säure löst, aber nicht damit zu verbinden scheint. Die Analyse gab:

	I.	II.	III.	Ber.
C	63,70	63,50	—	64,07
H	7,20	6,84	—	6,79
N	—	—	—	13,59
S	—	—	15,2	15,57

Diess entspricht der Formel $C_{22}H_{14}N_2S_2$ oder $\left.\begin{matrix} C_2S_2 \\ C_6H_5 \\ C_{14}H_7 \\ H_2 \end{matrix}\right\}N_2$.

Diese Verbindung erinnert an ein secundäres Diamin, welches zur Gruppe der Harnstoffe gehört; man kann es demnach Sulfo-Toluol-Allylharnstoff oder einfacher Toluyl-Thiosinamin nennen.

LXVII.

Ueber eine neue Klasse organischer Metall-Verbindungen.

Von

Berthelot.

(Fortsetzung.)

(Compt. rend. t. 62, p. 628.)

Das Doppelsalz von unterschwefligsaurem Natron und Goldoxyd wird bei Gegenwart von Ammoniak durch Acetylen

unter Abscheidung gelber Flocken zersetzt. Der Niederschlag, wahrscheinlich *Aurosacetyloxyd*, explodirt getrocknet bei der geringsten Berührung mit einem festen Körper, wobei ein aus Kohle und Gold bestehendes Gemenge zurückbleibt. Schwefelsaures Chromoxydul in Salmiak und Ammoniak gelöst, absorbirt nach Peligot unter fast vollständiger Entfärbung begierig Acetylen, in sehr concentrirter Lösung entsteht ein rothvioletter Niederschlag, endlich färbt sich die Flüssigkeit in Folge einer weiteren Oxydation des Chroms roth, es entsteht ein neuer Niederschlag und es entweicht Aethylen. Es scheint sich hier also zuerst ein Chromosacetyloxyd zu bilden, welches das Wasser zersetzt, dessen Sauerstoff an das Chromoxydul geht, während sich das Acetylen des Wasserstoffs bemächtigt.

$$C_4H_2 + 2Cr_2O_2 + H_2O_2 = C_4H_4 + 2Cr_2O_3.$$

Das Allylen liefert analoge Resultate. Schon im ersten Theil dieser Abhandlung wurde die Existenz eines *Cuprosallyljodürs* und *-Chlorürs* angedeutet, die weniger beständig waren als die Salze des *Cuprosacetyls*. Auf unterschwefligsaures Goldoxyd-Ammoniak wirkt es eben so, nur langsamer als das Acetylen. Auch von Chromoxydullösungen in Salmiak und Ammoniak wird es absorbirt, das Chrom oxydirt sich weiter und es entweicht Propylen:

$$C_6H_4 + 2Cr_2O_2 + H_2O_2 = C_6H_6 + 2Cr_2O_3.$$

Silbersalze in ammoniakalischer Lösung werden bekanntlich durch Allylen gefällt. Bei Anwendung von ammoniakalischem Chlorsilber erhielt ich ein *Argentallylchlorür*, $[C_6H_3Ag(C_6H_3Ag,Ag)]Cl$, als einen weissen am Lichte sich röthenden Niederschlag. Salzsäure scheidet daraus Allylen:

$$[C_6H_3Ag(C_6H_3Ag_2)]Cl + 2HCl = 2C_6H_4 + 3AgCl.$$

Durch Salpetersäure wird es oxydirt unter Bildung von Chlorsilber und Nitrat.

Argentallyloxyd zu isoliren ist mir nicht gelungen. Nach den Analysen von Liebermann besteht der durch Allylen in ammoniakalischer Silbernitratlösung entstandene Niederschlag aus C_6H_3Ag, das heisst, er unterscheidet sich vom Argentallyloxyd, $(C_6H_3Ag,Ag)O$ durch das ihm fehlende Atom Silberoxyd, er besteht aus *Argentallylen*. Das Argentallyloxyd

scheint übrigens auf kurze Zeit existiren zu können, denn das Product der ersten Einwirkung von Allylen auf ammoniakalische Silbernitratlösung ist gelb, wird aber rasch in Berührung mit der Flüssigkeit weiss, wobei es sich in Argentallylen umwandelt.

Bei Beachtung der von mir aufgestellten Assimilation zwischen Ammoniak und Acetylen ist diess leicht begreiflich:

Ammoniak	NH_3	C_4H_2 und C_6H_4	C_4HAg und C_6H_3Ag.
Ammoniumoxyd	$(NH_3,H)O$	$(C_4HAg,Ag)O$	$(C_6H_3Ag,Ag)O$.

Das Argentacetyloxyd entspricht dem Ammoniumoxyd und ist beständig, während das wenig beständige Argentallyloxyd sich analog dem Ammoniumoxyd zerlegen müsste in Argentallylen, dem Ammoniak entsprechend, und in Silberoxyd, dem Wasser entsprechend.

$(NH_5H)O = NH_3 + HO$; $(C_6H_3Ag, Ag)O = C_6H_3Ag + AgO$.

Kann man das Argentallylen wirklich mit dem Ammoniak vergleichen, so muss es auch Salze bilden, welche auf Metallsalzlösungen reagiren. In der That bildet sich auch beim Digeriren der Verbindung mit einer Lösung von schwefelsaurem Ammoniak schwefelsaures Argentallyl, welches fast unlöslich, aber sehr unbeständig ist. Durch Digestion mit Wasser zersetzt es sich langsam, es bildet sich wieder schwefelsaures Silberoxyd und ein gelbes Salz. Ammoniak zerlegt es sofort in Silbersulfat und Argentallylen.

Chlorsilber in Salmiak gelöst, löst das Argentallylen, die entstandene Flüssigkeit zersetzt sich beim Sieden in Allylen und reines Chlorsilber:

$$C_6H_3Ag + NH_3HCl = C_6H_4 + AgCl + NH_3$$

Bis zu einem gewissen Punkte sind also die Reactionen des Allylens und Acetylens auf Metallsalze parallel, nur sind die Allylenverbindungen weniger beständig als die des Acetylens.

Schliesslich mögen hier noch einige auf das Verhalten der Alkalimetalle zu den Kohlenwasserstoffen bezügliche Thatsachen erwähnt werden.

Natrium mit überschüssigem Acetylen erhitzt, greift dasselbe an, und zwar wird bei schwacher Erhitzung ein Theil

des Gases absorbirt, dessen Rückstand die Hälfte des ursprünglichen Gasvolumens einnimmt: $C_4H_2 + Na = C_4HNa + H$. Indessen ist der freigewordene Wasserstoff nie ganz rein, sondern enthält immer Spuren von Aethylen, die durch Einwirkung des Wasserstoffs im *statu nascendi* entstehen. Bei dunkler Rothglühhitze ist die Wirkung zwischen Natrium und Acetylen complicirter, der Kohlenwasserstoff verschwindet, ohne dass das Volumen sich merklich ändert, dafür findet sich fast reiner Wasserstoff und eine kohlehaltige aus *Binatriumacetylür* (Kohlenstoffnatrium) bestehende Masse:

$$C_4H_2 + Na_2 = C_4Na_2 + H_2.$$

Diese wie die obige Natriumverbindung wird heftig durch Wasser unter Bildung von Acetylen zerlegt.

Meines Wissens ist diess das erste Beispiel eines direct durch Metalle bei niederer Temperatur zerlegbaren Kohlenwasserstoffs. Ferner C_2H_4 und Aethylen C_4H_4 lieferten mit Natrium nichts ähnliches. Allylen hingegen wird durch Natrium bei schwacher Erwärmung angegriffen, und zwar dabei vollständig in Natriumacetylür, Kohlenstoff und Wasserstoff zerlegt,

$$C_6H_4 + Na_2 = C_4Na_2 + C_2 + 2H_2.$$

Das Natriumacetylür zersetzt sich beim Behandeln mit Wasser in Natron und Acetylen, welches frei von Allylen ist.

Erwärmt man Kalium in einer Atmosphäre von Acetylen, so verbrennt es mit Explosion und bildet Kaliumacetylür, welches auch durch die Reaction von Kalium auf Aethylen bei dunkler Rothglühhitze entsteht. Das im Handel vorkommende Kalium enthält Spuren davon und auch unter den Producten der Einwirkung von Alkalimetallen auf Kohlenoxyd und kohlensaure Alkalien tritt es auf.

Aus alledem geht die Existenz dreier Reihen organischer aus dem Acetylen gebildeter Metall-Verbindungen hervor, von denen die einen durch Substitution entstanden sind und dem Typus NH_3 entsprechen:

C_4H_2		C_6H_4	
C_4HNa	C_4HAg	C_6H_3Ag	NH_3
C_4Na_2			

während die anderen durch Substitution und gleichzeitig Addition entstanden sind und dem Ammoniumoxyd und Chlorammonium entsprechen:

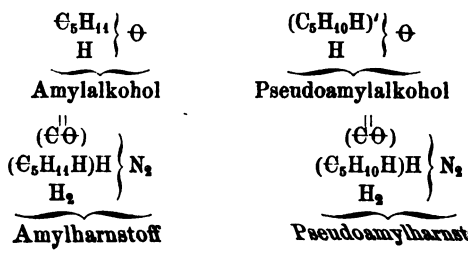
$C_4HAg,AgCl$	NH_3HCl
C_4HAg,AgO	NH_3HO
C_4HCu,CuO	

LXVIII.

Eine neue Klasse zusammengesetzter Harnstoffe

bespricht Würtz (Compt. rend. 62, p. 944). In seiner frühern Arbeit über den Pseudoamylalkohol und die Wirkung von cyansaurem Silber auf jodwasserstoffsaures Amylen bespricht er bereits das cyansaure Amylen $(C_5H_{10}H)CyO$, welches er als isomer mit cyansaurem Amyl $(C_5H_{11})CyO$ betrachtet. Zur Bestätigung dieser Ansicht dienen folgende Versuche.

Im voraus steht zu erwarten, dass, wenn cyansaures Amyl durch Aufnahme der Elemente des Ammoniaks Amylharnstoff giebt, cyansaures Amylen unter denselben Umständen einen damit isomeren Körper geben muss. Die Homologen des cyansauren Amylens, deren Darstellung durch die Jodhydrate des Butylens, Hexylens etc. keiner Schwierigkeit unterworfen sein wird, müssen dann mit Ammoniak Harnstoffe geben, welche mit den bereits vor längerer Zeit bekannt gemachten isomer sind. Ohne Zweifel existirt zwischen diesen neuen Körpern und den eigentlichen Harnstoffen dasselbe Verhältniss, wie zwischen den Pseudoalkoholen und Alkoholen. In dem Pseudoalkohol und allen davon gebildeten Producten bewahrt das Amylen eine gewisse Eigenthümlichkeit, wie aus folgenden Formeln ersichtlich ist.



Um den Pseudoharnstoff aus cyansaurem Amylen darzustellen, bereitet man das letztere durch Behandeln von cyansaurem Silber mit Amylenjodhydrat, welche man bei niederer Temperatur mischt und unter Auffangen des Destillates in wohlgekühlten Vorlagen erhitzt. Das sehr scharf riechende Destillat wird mit überschüssigem wässerigen Ammoniak behandelt, worauf sich nach eintägigem Stehen eine feste Masse abscheidet, welche den neuen Harnstoff darstellt. Nach Abgiessen des Ammoniaks, Auspressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus siedendem Wasser erhält man ihn in schönen Nadeln, die bei 151° schmelzen, in offener Röhre erhitzt, sich unter Absetzen eines krystallinischen Sublimats verflüchtigen und dabei theilweise zersetzen, indem Ammoniak frei wird. Die Krystalle sind wenig in Wasser löslich, leicht in Alkohol. 1 Th. braucht 79,3 Th. Wasser von 27°.

Erhitzt man den Pseudoamylenharnstoff in zugeschmolzenen Röhren mit sehr concentrirter Kalilauge, so zersetzt er sich bei 140°—150° in Kohlensäure, Ammoniak und ein flüssiges Alkaloid, welches flüchtiger als Amylamin, aber isomer damit ist. Ich werde es fernerhin als *Isoamylamin* bezeichnen.

Uebergiesst man die Krystalle des Pseudoharnstoffs mit verdünnter Salpetersäure, so überziehen sie sich mit einer öligen schweren Flüssigkeit, die beim Aufbewahren in trockener Luft sich mit Krystallen bedeckt, wobei sie Salpetersäure zu verlieren scheint. Die saure Mutterlauge, aus der das Oel sich abgeschieden, giebt beim Eindampfen salpetersauren Harnstoff, es geht also bei Gegenwart von Salpetersäure das Amylen fort. Eine ähnliche Eigenschaft, sich unter Abscheidung von Kohlenwasserstoffen der Formel $\mathrm{C_nH_{2n}}$ zu zerlegen, finden wir auch bei den Pseudoalkoholen und deren Derivaten.

Das cyansaure Amylen selbst besitzt diese Eigenschaft: im Moment seiner Bildung aus Amylenjodhydrat und cyansaurem Silber zerfällt es in Cyansäure und Amylen, die sich ihrerseits wieder zu cyansaurem Amylen mischen.

$$\left.\begin{matrix}(\mathrm{C_5H_{10}},\mathrm{H})\\ Cy\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}Cy\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta + \mathrm{C_5H_{10}}.$$

Mischt man es nämlich mit Ammoniak, so bildet sich stets neben dem Pseudoamylenharnstoff etwas gewöhnlicher Harnstoff, der in der ammoniakalischen Flüssigkeit nebst etwas Pseudoharnstoff gelöst bleibt.

Um die unterscheidenden Merkmale zwischen Amylenharnstoff und Amylharnstoff kennen zu lernen, wurde der letztere dargestellt. Er krystallisirt in weissen starkglänzenden Lamellen, die leicht von den Nadeln des isomeren Amylenharnstoffs unterschieden werden können, löst sich ungefähr dreimal leichter in Wasser, da 1 Theil nur 28,1 Theile Wasser von 27° fordert, und schmilzt bei 120°. Mit Salpetersäure übergossen bildet er ein flüssiges Nitrat.

Wirkung von Kali auf cyansaures Amylen. Bekanntlich zersetzt sich cyansaures Amyl mit Aetzkali behandelt, zu Kohlensäure und Amylamin. Das isomere cyansaure Amylen verhält sich wesentlich anders, indem es unter solchen Umständen in Pseudo-Diamylenharnstoff übergeht:

$$\underbrace{2[CN(C_5H_{10},H)O]}_{\text{Cyansaures Amylen}} + 2KHO = \underbrace{(C_5H_{10},H)_2}_{H_2}\Big\}N_2 + K_2CO_3$$

Pseudodiamylenharnstoff

Diess Letztere sublimirt in den zur Darstellung desselben verwendeten zugeschmolzenen Röhren in schönen farblosen Nadeln, die sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen lassen. Der Körper ist sehr flüchtig, fast unlöslich in Wasser, löslich in Salpetersäure, und wird durch Kali bei der Temperatur des siedenden Oels nicht zersetzt.

Bringt man cyansaures Amylen mit Wasser zusammen, so zersetzt es sich nach und nach in Kohlensäure und einen Körper von der Zusammensetzung des Pseudo-Diamylenharnstoffs.

LXIX.

Ueber die Thymotinsäure und das Thymotid.

Die *Thymotinsäure*, welche von **Kolbe** und **Lautemann** durch Einleiten von Kohlensäure in reines, bei 230° siedendes Thymylonydhydrat unter zeitweiligem Zusatz von Natrium

erhalten worden ist (s. dies. Journ. **82**, p. 200 resp. 209), hat A. Naquet, ohne dass er von der erwähnten Arbeit zuvor etwas wusste, dargestellt aus reinem Thymol und Kohlensäure, nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{10}H_{14}O}_{\text{Thymol}} + CO_2 = \underbrace{C_{11}H_{14}O_3}_{\text{Thymotinsäure}}.$$

Er nannte die Säure, ehe er ihre Identität mit der Thymotinsäure kannte, anfangs Thymicylsäure. Wir entnehmen seiner Beschreibung über Darstellung, sowie einige Eigenschaften der Säure Folgendes. (Compt. rend. t. **60**, p. 565 und 663; t. **61**, p. 172 und 216.)

Der Verfasser stellte sich zunächst reines Thymol durch Behandeln von Thymianöl mit concentrirter Kalilösung, Zusatz von Wasser und Zersetzen der wässerigen Lösung mittelst einer Säure dar. Es scheidet sich dabei als ölige obenaufschwimmende Schicht ab und destillirt nach dem Trocknen zwischen 230—235°.

Dieses Thymol wird dann in einem Kolben unter Zusatz von Natriumstückchen auf 150° erwärmt und trockene Kohlensäure hineingeleitet, wobei das Natronsalz der neuen Säure nach der Gleichung entstand:

$$2CO_2 + 2C_{10}H_{14}O + 2Na = 2H + 2C_{14}H_{13}NaO_3.$$

Die festgewordene, erkaltete Masse wird mit Essigsäure übersättigt, mit kohlensaurem Ammoniak wieder schwach alkalisch gemacht und nach dem Durchschütteln der wässerige Theil von dem obenaufschwimmenden nicht angegriffenen Thymol getrennt. Jener wird durch Eindampfen concentrirt und mit überschüssiger Essigsäure behandelt; hierbei schlägt sich die Säure in manchen Fällen nieder, in anderen nicht, was der Verfasser nicht zu erklären weiss. Immer aber erhält man sie leicht, wenn man die Flüssigkeit mit Aether schüttelt und die ätherische Lösung verdunstet.

Statt reines Thymol anzuwenden, kann man auch rectificirtes Thymianöl nehmen. Es ist diess sogar vortheilhafter, da der in dem Oel enthaltene Kohlenwasserstoff die Masse flüssiger macht und die Operation längere Zeit fortzusetzen gestattet, wodurch die Ausbeute sich erhöht.

Die Säure muss aber nun noch zu völliger Reinigung aus

Wasser umkrystallisirt werden. Das Auflösen geschieht in einem Destillationsapparat, weil die Wasserdämpfe beträchtliche Mengen Säure mit fortführen. Die Säure krystallisirt aus der wässerigen Lösung in Form kleiner Nadeln und muss nun noch zwei- bis dreimal aus Alkohol umkrystallisirt werden. Die Analyse gab dann: 68,55 C und 7,63 H; ber. 68,04 p.C. C und 7,21 p.C. H.

Sie bildet grosse durchscheinende Krystalle, ist wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei 117° (Kolbe und Lautemann 120°) und zeigt, wenn sie rein ist, die Erscheinung des Ueberschmelzens nicht; geringe Verunreinigung verzögert aber das Erstarren beträchtlich. Die Säure scheint nicht ohne Zersetzung destillirbar zu sein. Wenn man sie in Ammoniak löst und durch Abdampfen den Ueberschuss des letzteren entfernt, so erhält man ein leichtlösliches Salz, welches Eisenoxydsalze schwarz fällt; bei Gegenwart von freiem Ammoniak entsteht nur ein Niederschlag von Eisenoxydhydrat.

Das Silbersalz und Bleisalz ist schon von Kolbe und Lautemann analysirt worden. Dagegen hat der Verfasser ihre Löslichkeit bestimmt. $C_{11}H_{13}AgO_3$ ist ein weisses Pulver, das sich in 51 Th. Wasser von 25° und in viel weniger heissem Wasser löst. Das Bleisalz ist schön weiss und löst sich in 7123 Th. Wasser von 16° und in 837 Th. Wasser von 70°; es ist sehr löslich in Alkohol.

Das Zinksalz, aus dem Ammoniaksalz dargestellt, scheidet sich als grünlichweisses Pulver ohne Krystallwasser ab. Es ist in kaltem und heissen Wasser nur wenig löslich und hat die Formel: $(C_{11}H_{13}O_3)_2\overset{II}{Zn}$. Gef. 58,92 C und 6,14 H; ber. 58,53 p.C. C und 5,76 p.C. H.

Das Baryt- und das Kalksalz hat der Verfasser mit unreiner Säure dargestellt und deshalb nicht gut reinigen können. Beide sind löslich in Wasser und Alkohol; das Barytsalz bildet lange seidenglänzende Nadeln und beide verlieren in der Wärme 1 Aeq. HO, so dass ihre Formeln wären:

$$(C_{11}H_{13}O_3)_2\overset{II}{Ba} + aq. \text{ und } (C_{11}H_{13}O_3)_2\overset{II}{Ca} + aq.$$

Die Thymotinsäure giebt also einbasische Salze, hat die Formel $C_{11}H_{14}O_3$ und ist wie die Milchsäure und Salicylsäure als zweiatomig und einbasisch zu betrachten. Die Untersuchungen von Würtz über die Milchsäure, von Chiozza und später von Kolbe über die Salicylsäure haben aber gezeigt, dass diese Säuren unter der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid zweimal den Rest HO gegen Cl austauschen und dass die so entstandenen Dichlorüre noch 1 Atom Cl gegen die Gruppe HO austauschen, wenn sie in Berührung mit Wasser kommen. Es bildet sich in diesem Falle das Monochlorderivat einer Säure, welche sich von der ursprünglichen durch ein Minus von 1 At. Sauerstoff unterscheidet. Setzt man endlich diese gechlorte Säure der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff aus, so substituirt sich derselbe für das Chlor. Auf diese Weise wurde aus der Milchsäure die Propionsäure und aus der Salicylsäure die Benzoësäure dargestellt. Man sollte nun glauben, dass durch eine ähnliche Behandlung die Thymotinsäure eine neue Säure von der Formel $C_{11}H_{14}O_2$ geben müsse. Die folgenden zu diesem Zwecke angestellten Versuche haben aber ein anderes Resultat geliefert.

Man liess 2 Mol. Phosphorsuperchlorid auf 1 Mol. gut getrocknetes thymotinsaures Natron wirken. Die Reaction war selbst in der Kälte sehr heftig, man musste aber doch zu ihrer Vollendung im Oelbad auf 200° erhitzen. Es entwickelte sich viel Chlorwasserstoffsäure und Phosphoroxychlorür destillirt über. Die rohe Masse wurde mit Wasser behandelt, um das noch vorhandene Oxychlorür zu zersetzen, und dann mit Aether geschüttelt. Nach dem Abdampfen des Aethers blieb eine *chlorfreie* Substanz. Diese löste sich in kochendem Wasser nur theilweise. Der lösliche Theil gab mit Eisenoxydsalzen einen reichlichen weissen Niederschlag, der absolut unlöslich, selbst in kochendem Wasser, war. Der in Wasser unlösliche Theil wurde mit verdünnter Kalilauge gekocht, worin er sich gleichfalls nur zum Theil löste. Die alkalische Flüssigkeit gab mit Salzsäure gesättigt einen weissen Niederschlag von Thymotinsäure, die entweder der Reaction *entgangen* war oder sich regenerirt hatte während

einer der erwähnten Operationen. Der in Kali unlösliche Theil wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in eine gut krystallisirbare weisse Substanz und eine geringe Menge eines gelblichen Harzes getrennt. Die weisse Substanz nennt der Verfasser *Thymotid.*

Das Eisenoxydsalz ist in Wasser unlöslich, aber sehr löslich in Ammoniak und Alkohol. Es gab bei der Analyse keine übereinstimmenden Resultate. Mit Schwefelammonium erwärmt, gab die abfiltrirte Flüssigkeit nach dem Verdampfen des überschüssigen Schwefelammoniums mit Bleilösung einen weissen Niederschlag, der mit Schwefelwasserstoff zersetzt beim Abdampfen Krystalle von Thymotinsäure liefert. Mit salpetersaurem Silber gab die Flüssigkeit keinen Niederschlag, auch fällte sie die Eisenoxydsalze nicht mehr, aber vorsichtig mit Ammoniak gesättigt giebt salpetersaures Silber einen gelben Niederschlag, der nichts anderes als phosphorsaures Silber ist.

Zur Erklärung dieser Erscheinung kann man entweder annehmen, dass der ursprüngliche Niederschlag ein Gemenge von Thymotinsäure und phosphorsaurem Eisen oder das sehr unreine Salz einer Säure war, welche gleichfalls die Elemente der Thymotinsäure und der Phosphorsäure enthält. Nur die letztere Ansicht scheint dem Verfasser annehmbar, denn wenn ein Gemenge der beiden Salze vorgelegen hätte, so hätte dasselbe eine blaue Farbe besitzen und theilweise in Alkohol unlöslich sein müssen; auch hätte es nicht in einer sauren Flüssigkeit entstehen können. Ueberdiess hat der Verfasser Gemenge von Phosphor- und Thymotinsäure dargestellt, die bei grossem Ueberschuss von Phosphorsäure keinen Niederschlag, im andern Falle aber einen blauen, fast schwarzen Niederschlag gaben. Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, dass unter den Producten, welche durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf thymotinsaures Natron entstehen, sich eine Phosphor-Thymotinsäure bildet, die aber schwer zu reinigen und nur von untergeordnetem Interesse ist.

Das Thymotid ist selbst in kochendem Wasser vollständig unlöslich, löslich in Alkohol und Aether, in der Wärme *besser* als in der Kälte, aber immer nur schwach in Alkohol.

Es krystallisirt aus der alkoholischen Lösung bald in mehreren Millimeter langen, bald in mikroskopischen Krystallen, die im ersten Fall durchsichtig, im andern Fall weiss sind. Das Thymotid schmilzt bei 187° (nicht corrigirt) und geht, einige Zeit im Schmelzen erhalten, in eine harzige Masse über. Die Analysen führten zur Formel $C_{11}H_{12}O_2$:

	I.	II.	III.	Ber.
C	74,88	75,00	74,89	75,00
H	7,36	—	7,06	6,81

Die Bildung des Thymotids erklärt sich also durch die Gleichung:

$$C_{11}H_{14}O_3 + PCl_5 = PCl_3O + 2HCl + C_{11}H_{12}O_2.$$

Mit schmelzendem Kali oder Natron behandelt giebt dasselbe ohne Gasentwickelung thymotinsaures Alkali:

$$C_{11}H_{12}O_2 + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = C_{11}H_{13}KO_3.$$

Beim Erhitzen mit Wasser auf 200° erleidet es keine Veränderung.

Das Thymotid nähert sich durch seine Eigenschaften den eigentlichen Anhydriden, denn es verbindet sich direct weder mit Wasser, noch mit Alkohol, noch mit wässeriger Alkalilösung und zeigt in letzterer Eigenschaft sogar eine Abweichung von seinem Homolog, dem Salicin, welches mit kohlensauren Alkalien in Salicylsäure übergeht. Das Thymotid und sein Homologes, das Salicin, scheinen zur Thymotinsäure und Salicylsäure in derselben Beziehung zu stehen, wie das Cumarin zur Cumarinsäure und vielleicht auch der Campher zur Camphersäure.

Die Beziehungen, welche zwischen der Zusammensetzung des Thymotid und der Thymotinsäure existiren, liessen hoffen, dass letztere durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure Thymotid liefern könne. Der Versuch bestätigte diess. Beim Erhitzen beider Säuren auf 150° bleibt ein in Wasser unlöslicher Rückstand, welcher, aus Alkohol gereinigt, sich als Thymotid erweist.

Die beschriebenen Reactionen haben Aehnlichkeit mit denen, welche Gerhard beobachtete, als er Phosphoroxychlorür auf Salicylsäure einwirken liess. Man kann daher

annehmen, dass die Thymotinsäure das wahre Homolog der Salicylsäure ist und dass, wenn im Verhalten beider zu Phosphorsuperchlorid eine Differenz vorhanden ist, diese in der complexen Natur und der grösseren Unbeständigkeit ihren Grund haben mag.

LXX.

Ersetzung des Wasserstoffs durch Stickstoff in organischen Verbindungen.

Seine weiteren Untersuchungen, die früher nur die Amidsäuren umfassten (s. dies. Journ. 98, 000) hat P. Griess nun auch auf die Basen ausgedehnt und zwar auf diejenigen, welche in nächster Beziehung zu den aromatischen Amidsäuren stehen (Journ. Chem. Soc. [2], 4, Febr. 1866, p. 57).

Diazoamidbenzol (*Diazoanilin*), $C_{12}H_{11}N_3$. Zur Darstellung dieser Verbindung behandelt man ein in dem 6—10fachen Weingeistvolum gelöstes Anilin unter Abkühlung mit einem langsamen Strom salpetriger Säure, bis der in einer Probe verdunstete Rückstand in Essigsäure unlöslich bleibt und giesst die Lösung in viel Wasser. Dabei scheidet sich das Diazoamidbenzol als braunes Oel aus, welches bald krystallinisch erstarrt, durch Waschen mit kaltem Weingeist und Umkrystallisiren aus kochendem rein erhalten wird und dann folgende Eigenschaften besitzt: Goldgelbe glänzende Tafeln, selten Nadeln, unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, ziemlich löslich in heissem Weingeist und in allen Verhältnissen in Aether; Schmelzpunkt 91°, Erstarrungspunkt 50°; in hoher Temperatur explosionsartig zersetzt, geruch- und geschmacklos, in verdünnten Säuren unlöslich, durch starke zersetzt. Die Bildung desselben veranschaulicht sich so:

$$2C_6H_7N + NHO_2 = C_{12}H_{11}N_3 + 2H_2O.$$

Als Nebenprodukte entstehen Phenylsäure, Benzol, salpetrigsaures und salpetersaures Anilin und ein neues Salz, salpetersaures Diazobenzol.

Das Diazoamidbenzol verräth nur durch sein Verhalten *gegen* Platinchlorid, dass in ihm der basische Charakter des

Anilins noch nicht ganz erloschen ist. Es bildet damit schwerlösliche röthliche Prismen der Verbindung $C_{12}H_{11}N_3,HCl + PtCl_2$, die aber sehr leicht an feuchter Luft sich zersetzen und erhitzt verpuffen. — Mit salpetersaurem Silberoxyd in alkoholischer Lösung giebt es einen grünlich gelben Niederschlag, $C_{12}H_{11}N_3AgH\Theta$, der sich bald schwärzt.

Mit starker Salzsäure gekocht, zerfällt das Diazoamidbenzol unter Assimilation von 2 Aeq. Wasser in Phenylsäure, salzsaures Anilin und Stickstoff

$$C_{12}H_{11}N_3 + H_2\Theta + HCl = C_6H_6\Theta + C_6H_7N,HCl + N_2.$$

Werden ätherische Lösungen von Brom und Diazoanilin zusammengegossen, so scheiden sich weisse Täfelchen aus, welche das Hydrobromat einer neuen Substanz, des Diazobenzols, sind, $C_6H_4N_2,HBr$. Man kann das Diazoamidbenzol ansehen als Verbindung des Diazobenzols mit Amidbenzol (Anilin), $\left.\begin{matrix}C_6H_4N_2\\C_6H_7N\end{matrix}\right\}$.

Durch salpetrige Säure zersetzt sich das Diazoanilin ebenfalls in Diazobenzol:

$$C_{12}H_{11}N_3 + NH\Theta_2 + (NHO_3)_2 = 2(C_6H_4N_2,NH\Theta_3) + 2H_2\Theta.$$

Sowie nach Hofmann's Versuchen das Anilin durch Eintritt von Brom, Chlor oder Untersalpetersäure an basischem Charakter verliert, so ist es auch beim Eintritt von Stickstoff der Fall und fast noch in erhöhterem Maasse. Dasselbe gilt auch für den Eintritt des Stickstoffs in die Chlor- und Brom-Substitute des Anilins.

Diazoamidbrombenzol, $C_{12}H_9Br_2N_3 = \left.\begin{matrix}C_6H_3BrN_2\\C_6H_4Br(NH_2)\end{matrix}\right\}$, scheidet sich in gelben Nadeln aus, wenn alkoholische Lösung von Bromanilin mit salpetriger Säure behandelt wird. Aus Weingeist umkrystallisirt, bildet es gelbrothe Tafeln oder Nadeln, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Aether. Schmelzpunkt 145°. Sonst dem vorigen sehr ähnlich. Zu seiner Darstellung diente sowohl aus Bromisatin wie aus Bromacetanilid bereitetes Bromanilin, welche beide identisch sind. — Mit Platinchlorid verbindet es sich zu blassgelben haarfeinen Prismen, die fast unlöslich in Aether, Alkohol und Wasser sind und erhitzt verpuffen.

Diazoamidchlorbenzol, $C_{12}H_9Cl_2N_3$, aus Chloranilin bereitet, bildet gelbe Nadeln oder Tafeln, die bei 124,5° C. schmelzen und der vorigen Verbindung ähneln.

αDiazoamidnitrobenzol, $C_{12}H_9(NO_2)_2N_3 = \left.\begin{matrix} C_6H_3(NO_2)N_2 \\ C_6H_4(NO_2)NH_2 \end{matrix}\right\}$, scheidet sich aus einer mit salpetriger Säure behandelten weingeistigen Lösung des αNitranilins gelb krystallinisch aus, ist unlöslich in Wasser und schwer in siedendem Alkohol oder Aether löslich. Schmelzpunkt 224,5° C. Giebt keine Verbindung, auch nicht mit Platinchlorid.

βDiazoamidnitrobenzol entsteht auf analoge Art aus β Nitranilin. Es bildet deutliche Krystalle, die sich durch ihren Schmelzpunkt (195,5° C.) und durch ihre deutliche Form von der αVerbindung unterscheiden.

Diazoamidbibrombenzol, $C_{12}H_7Br_4N_3 = \left.\begin{matrix} C_6H_2Br_2N_2 \\ C_6H_3Br_2(NH_2) \end{matrix}\right\}$, entsteht aus dem Bibromanilin und krystallisirt aus Aether und Alkohol in goldgelben verwebten Nadeln, die bei 167,5 C. schmelzen und höher erhitzt verpuffen. Bisweilen erhält man es in rothen bestimmbaren Prismen, auch in gelbbraunen Körnern.

Diazoamidbichlorbenzol ähnelt dem vorigen in Zusammensetzung und Eigenschaften, sein Schmelzpunkt ist 126,5° C., seine Farbe hellschwefelgelb. Beide verbinden sich nicht mehr mit Säuren, vielmehr lösen sie sich leicht in Kalilauge und werden daraus unverändert durch Säuren wieder gefällt.

Auf Tibromanilin wirkt salpetrige Säure durchaus nicht.

Diazoamidtoluol (Diazotoluidin), $C_{14}H_{15}N_3 = \left.\begin{matrix} C_7H_6N_2 \\ C_7H_7(NH_2) \end{matrix}\right\}$, bildet sich ganz analog wie Diazoanilin und krystallisirt in röthlich gelben glänzenden Prismen. Mit Platinchlorid giebt es ein Salz in glitzernden gelben Tafeln $C_{14}H_{15}N_3,2HCl,2PtCl_2$.

Diazoamidnitranisol (Diazonitranisidin), $C_{14}H_{13}N_5O_6 = \left.\begin{matrix} C_7H_5(NO_2)N_2O \\ C_7H_6(NO_2)(NH_2)O \end{matrix}\right\}$. Gelbe mikroskopische Nadeln, unlöslich in Wasser, schwer löslich in heissem Alkohol und Aether. In der Wärme zu braunem Oel schmelzbar, in höherer Temperatur verpuffend.

LXXI.

Ueber Benzylidenbromid und zwei Kohlenwasserstoffe daraus.

Die Thatsache, dass es zwei verschiedene isomere Kohlenwasserstoffe giebt, C_2H_4, welche beide mit Cl_2 verbunden werden können, von denen die eine Verbindung Aethylenchlorid, aus dem Alkohol gewonnen, die andere, Aethylidenchlorid, aus dem Aldehyd mittelst Phosphorchlorid dargestellt wird, veranlasste C. A. Michaelson und E. Lippmann (Oefvers. af Akad. Förh. 1865, **22**, No. 5, 347) zu Versuchen, analoge Kohlenwasserstoffe aus der Reihe der aromatischen Alkohole darzustellen.

Sowie dem Aethylenchlorid das Aethylenoxyd und dem Aethylidenchlorid das Aldehyd als Oxydationsstufe entsprechen, so darf man erwarten, dass dem noch unbekannten aus dem Benzylalkohol abzuleitenden Benzylenchlorid das ebenfalls unbekannte Benzylenoxyd, C_7H_6O, und dem bekannten aus Bittermandelöl gewonnenen Chlorbenzol, welches zweckmässiger Benzylidenchlorid zu nennen ist, das unbekannte Benzylidenoxyd, C_7H_6O, entsprechen werde. Ob diess der Fall sei, haben die Verfasser zunächst vom Bittermandelöl aus versucht.

Sie stellten zuerst das Bromid, $C_7H_6Br_2$, dar, indem sie vorsichtig reines Bittermandelöl mit Bromphosphor behandelten, die Masse mit zweifach schwefligsaurem Natron vom unveränderten Bittermandelöl befreiten, dann mit Wasser wuschen und schliesslich im luftverdünnten Raum das Bromid destillirten. Dadurch erhielten sie es als farblose, im Licht sich röthende Flüssigkeit, die unter 20^{mm} B. zwischen 130 bis 140° überging. Die Zusammensetzung stimmt mit der Formel $C_7H_6Br_2$.

Wird dieses Bromid mit Natrium bis 180° erhitzt, so entsteht eine heftige Reaction, es entweicht ein die Augen stark reizendes Bromür, Bromnatrium scheidet sich aus und die Flüssigkeit wird schwarz. Aether zieht aus der Masse eine Substanz aus, die nach erneuter Behandlung mit Natrium

eine schwarze dicke Flüssigkeit giebt und diese liefert im Oelbad destillirt ein wenig ölartiges Destillat, welches über Natrium rectificirt bei 109°, 5 kochte und aus Toluol, C_7H_8 (Dampfdichte 3,21), bestand.

Der Rückstand im Kolben, mit Wasserdämpfen destillirt, gab ölige Tropfen, die bald krystallinisch erstarrten und aus Aether mehrfach umkrystallisirt aus $C_{18}H_{14}$ bestanden. Dieser Kohlenwasserstoff bildet lange glänzende Prismen, die bei 52° schmelzen, angenehm gewürzhaft riechen, in Aether äusserst leicht sich lösen und mit Salpetersäure eine krystallinische Nitroverbindung geben. Er verbindet sich direct mit Brom zu einer farblosen Substanz, $C_{14}H_{14}Br_2$, die in seidenglänzenden Nadeln krystallisirt, in Aether und Alkohol schwer löslich ist, bei 170° sich schwärzt und bei 200° noch nicht schmilzt.

Die Zersetzung der Bromids, $C_7H_6O_2$, findet theilweis so statt, dass Bromwasserstoff entsteht, dieser mit Natrium Bromnatrium und Wasserstoff giebt, welch letzterer aus C_7H_6 das Toluol bildet. Ein anderer Theil freiwerdender Wasserstoff muss zur Entstehung des Kohlenwasserstoffs, $C_{14}H_{14}$, beitragen, etwa so:

$$2(C_7H_6Br_2) + 4Na + 2H = 4NaBr + C_{14}H_{14}.$$

Cannizaro und Rossi nennen den Kohlenwasserstoff, $C_{14}H_{14}$, Benzyl (s. dies. Journ. 87, 120), und Fittig gelang es nur Substitutionsprodukte $C_{14}H_{13}Br$ und $C_{14}H_{12}Br_2$ darzustellen. Da nun der von den Verfassern gewonnene Kohlenwasserstoff zwar mit Rossi's und Cannizaro's im Schmelzpunkt, nicht aber im Siedepunkt und der unzersetzten Flüssigkeit übereinstimmt, so meinen sie, dass er ein isomerer sei und belegen ihn mit dem Namen *Isobenzyl*, indem sie diesem die wahrscheinliche rationelle Formel $\left.\begin{matrix} C_7H_6 \\ C_7H_6 \\ H_2 \end{matrix}\right\}$ zutheilen.

LXXII.

Einige Thialdinsalze.

Das zu ihren Versuchen erforderliche Thialdin stellten E. Brusewitz und M. Cathander (Oefvers. af K. Vetensk. Akad. Förh. 1865, 22, No. 5, p. 337) in folgender Weise dar.

Aldehyd wurde bereitet, indem man 1 Th. saures chromsaures Kali mit einem Gemisch von 1 Th. Alkohol, $1^1/_2$ Th. Schwefelsäure und 2 Th. Wasser, allmählig hinzugesetzt, in einer geräumigen Retorte gelinde erwärmte. Das Destillat wurde bei 50° rectificirt und zwar so, dass man die Dämpfe aus der grösseren in einer kleineren Retorte verdichtete, die in einem Bad von etwa 50° stand, und was von da fortging erst verdichtete. Das auf diese Weise gewonnene, nur mit etwas Alkohol verunreinigte Aldehyd wurde mit dem doppelten Volum Aether gemischt und Ammoniakgas eingeleitet. Das ausgeschiedene Aldehyd-Ammoniak löste man in 10 bis 12 Th. Wasser, fügte etwas Ammoniak hinzu und leitete Schwefelwasserstoff ein. Bald oder nach einigen Tagen scheidet sich krystallisirtes Thialdin aus. Setzt man Salzsäure zu einer nicht krystallisiren wollenden Flüssigkeit, so erhält man nach einiger Zeit lange farblose Prismen von chlorwasserstoffsaurem Thialdin.

Bisweilen kommen beim Einleiten von Ammoniak in ätherische Aldehydlösung keine Krystalle, sondern ein schweres Oel zum Vorschein, welches durch Schwefelwasserstoff sich nicht zu verändern scheint. Wenn man zu diesem Ammoniak setzt und das Einleiten von Schwefelwasserstoff fortsetzt, so bilden sich unter gewissen Bedingungen grosse Krystalle von Thialdin.

Kommen zufällig kleine Krystalle von Aldehyd-Ammoniak längere Zeit mit Paraldehyd in Berührung, so entstehen grosse Krystalle von den Eigenschaften des Metaldehyds.

Die Salze des Thialdins krystallisiren im Allgemeinen leicht und zersetzen sich auch leicht. Eine eigenthümliche Zersetzung besteht darin, dass besonders die sauren Salze

beim Verdunsten im Exsiccator eine Anzahl feiner Krystallnadeln an der Wand des Gefässes, welches die Schwefelsäure enthält, absetzen lassen. Die Verfasser vermuthen, dass diese Krystalle Schwefelallyl seien ($C_{12}H_{13}NS_4 - NH_3 = 2,C_6H_5S_2$).

Jodwasserstoff-Thialdin, $C_{12}H_{13}NS_4,HI$, scheidet sich aus einer mit Jodkalium vermischten Lösung von schwefelsaurem Thialdin in kleinen Prismen oder Blättern aus, ist sehr schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und eben so leicht in Aether und Alkohol löslich, woraus man es in anscheinend zwei- und eingliedrigen Krystallen erhält.

Bromwasserstoff-Thialdin, $C_{12}H_{13}NS_4,HBr$, krystallisirt in geraden rhombischen Prismen (wie es scheint) und gleicht dem vorigen in seinen Eigenschaften.

Cyanwasserstoff-Thialdin. Wenn zu schwefelsaurem Thialdin hinreichend Cyankalium hinzugefügt ist, bilden sich ein weisser Niederschlag und ein auf der Lösung schwimmendes Oel. Nach einiger Zeit gehen beide in Krystalle über, die aus Aether leicht umkrystallisirbar sind und cyanwasserstoffsaures Thialdin darstellen, wenigstens geben sie mit Schwefelsäure das saure Sulfat des Thialdins.

Saures schwefelsaures Thialdin, $C_{12}H_{13}NS_4,2,\dot{H}\ddot{S}$. Beim Verdunsten einer mit Ueberschuss von Thialdin bereiteten schwefelsauren Lösung in gelinder Wärme bilden sich viele Zersetzungsprodukte, namentlich die oben erwähnten feinen Nadeln, neben saurem Sulfat. Auch im Exsiccator bleiben diese Nadeln nicht aus, hauptsächlich aber entstehen ziemlich grosse Prismen des sauren Sulfats, die sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösen.

Das *saure Phosphat*, $C_{12}H_{13}NS_4\dot{H}_2\ddot{P},3\dot{H}$, entsteht und zersetzt sich auf ganz ähnliche Art, wie das eben erwähnte Sulfat. Es krystallisirt in feinen Nadeln, die sich sehr leicht in Alkohol, Wasser und Aether lösen, in höherer Temperatur schmelzen und stark erhitzt unter Ausgabe höchst übel riechenden Gases sich zersetzen.

Versetzt man schwefelsaure Thialdinlösung mit phosphorsaurem Natron, so besteht der weisse Niederschlag aus *blossem* Thialdin.

Oxalsaures Thialdin, wahrscheinlich ein saures Salz, iesst in grossen anscheinend quadratischen Krystallen an d zersetzt sich ebenfalls leicht beim Verdunsten.

Weinsaures Thialdin scheint grosse Prismen des 2 und 1-iedrigen Systems zu bilden.

Essigsäure verwandelt das Thialdin ganz und gar in nen ölartigen Stoff ohne Spur krystallisirter Verbindung.

Rhodankalium, im Ueberschuss zu schwefelsaurer Thial-nlösung gesetzt, veranlasst starke Gasentwickelung (keine oder HS) und die Ausscheidung eines krystallinischen Nie-erschlags.

LXXIII.

Zur Kenntniss der Brenzschleimsäure.

Schmelz und Beilstein theilen Folgendes darüber mit nn. d. Chem. u. Pharm. 3, Supplem., p. 275).

1) Einige Salze der Brenzschleimsäure.

Das *Kalisalz*, welches die Vorgänger nicht krystallisirt halten konnten, gewannen die Vf. in schönen Schuppen und adeln, als sie eine alkoholische Lösung desselben mit Aether rsetzten.

Das *Natronsalz* wurde auf analoge Art in Schuppen er-alten.

Das *Kalksalz*, aus Wasser dargestellt, bildet unansehn-che Krystalle, aus Weingeist durch Aether abgeschieden, n schneeweisses krystallinisches Pulver.

Das *Kupfersalz* bildet kleine grüne Krystalle, $\dot{C}_5H_3CuO_3$, $\dot{H}$, die in heissem Wasser leichter als in kaltem sich lösen.

Das *Bleisalz*, $\dot{C}_5H_3PbO_3,\dot{H}$, giebt schöne harte Kry-talle, die in kaltem Wasser ziemlich schwer sich lösen. Die ufstehung weniger gelber öliger Tropfen beobachteten die ff. ebenfalls, aber nicht wie Houton die Verwandlung der nzen Masse in eine zähe pechartige Substanz.

2) Alkohol der Brenzschleimsäure.

Aus dem Furfurol, welches man bekanntlich als das ldehyd der *Brenzschleimsäure* betrachtet, gewannen die Vff.

mittelst Natriumamalgam eine rothbraune Flüssigkeit, aus der durch Schwefelsäure ein rothbraunes schweres Oel sich abscheiden liess. Dieses in Alkohol gelöst, mit Aether und Wasser vermischt, zerfiel in zwei Schichten, deren obere den Brenzschleimsäurealkohol in Aether gelöst, während die untere Furfurol und brenzschleimsaures Natron enthielt. Der Aether hinterliess verdunstet eine braunrothe Flüssigkeit, in Alkohol leicht, in Wasser nicht löslich, welche durch Alkalien in Brenzschleimsäure überging. Aus diesen Reactionen erschliessen die VF. die Natur eines Alkohols, der sich nicht unzersetzt verflüchtigte und nicht analysirt wurde.

3 Chlor und Brom zu Brenzschleimsäure.

Die Mucobromsäure erhielten die Vff. durch Eintröpfeln von Brom in Wasser, was mit Brenzschleimsäure gemischt ist, schliesslich Zusatz von überschüssigem Brom und Einhalten im Wasserbade. Die Säure schiesst in schönen Krystallblättern an, wenn vorsichtig operirt ist und wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Sie löst sich leicht in Weingeist und heissem Wasser, schmilzt bei 120° und zersetzt sich theilweis während des Sublimirens. Zusammensetzung $C_4H_2Br_2O_3$. Ihre Salze sind so unbeständig, dass sie nicht untersucht wurden. Die Entstehung derselben veranschaulicht sich so: $C_5H_4O_3 + 2H_2O + 8Br - (CO_2 + 6HBr) = C_4H_2Br_2O_3$. Es bildet sich aber als Zwischenproduct ein fester Körper, den wahrscheinlich schon Cahours beobachtet.

Mucochlorsäure, $C_4H_2Cl_2O_3$, bildet kleine wasserhelle Krystalle, leicht löslich in Wasser und Weingeist. Schmelzpunkt 121°.

Mucobromsäure. Wenn Mucobromsäure bei Luftabschluss mit Barythydrat gekocht wird, so scheidet sich kohlensaurer Baryt aus, es entweicht gebromtes Acetylen und in der Lösung ist neben Brombaryum das Barytsalz der Muconsäure, welches die Zusammensetzung $C_4Ba_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$ besitzt. Diese Säure entsteht aus der Mucobromsäure folgendermassen:

$$C_4H_2Br_2O_3 - H_2O = C_4H_2O_3 + C_2HBr + 2CO_2 + 3HBr.$$

aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abge-

ieden und krystallisirt erhalten werden. Baryt- und Blei- z krystallisiren nicht deutlich.

Wird Mucobromsäure mit Silberoxyd erwärmt, so giebt h ein ätherartiger Geruch kund und die zum Sieden er- zte filtrirte Lösung giebt neben Silber glänzende Nadeln ıes Silbersalzes, welches bei 120° nichts verliert und aus $H_2Br_3Ag_3O_5$ besteht. Dasselbe explodirt beim Erhitzen ır heftig und giebt bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff : Säure krystallisirt. Dieselbe scheint durch Kochen mit ıryt wie die Mucobromsäure in Muconsäure überzugehen. e Entstehung dieser intermediären Säure zwischen Muco- om- und Muconsäure veranschaulicht sich so:

$$2C_4H_2Br_2O_3 + 2Ag_2O =$$
$$C_7H_2Br_3Ag_3O_5 + AgBr + H_2O + CO_2.$$

LXXIV.

Notizen.

1) **Zur Bestimmung des Paraffingehaltes von Wachs**

st Liès-Bodart (Compt. rend. t. 62, p. 749) das Wachs in ıylalkohol, setzt verdünnte rauchende Schwefelsäure hinzu, hitzt solange, als noch Blasen entweichen und behandelt die im Erkalten erstarrende Masse, aus Paraffin, Melylalkohol, rotinsaurem und palmitinsaurem Amyloxyd bestehend, bei 00° mit concentrirter Schwefelsäure, wodurch mit Ausnahme es Paraffins nach Verlauf von 2 Stunden alles verkohlt ist. ie kohlige Masse wird mit Amylalkohol ausgezogen, heiss ltrirt und das Filtrat mit concentrirter Schwefelsäure er- itzt, wobei sich der Amylalkohol in Amylschwefelsäure, die as Paraffin nicht löst, umwandelt. Die beim Erkalten sich usscheidende Masse besteht aus Paraffin, was aber noch nach em Roard'schen Verfahren gereinigt werden muss. Kommt darauf an, die Nebenproducte zu gewinnen, so verfährt man lgendermassen: Zu der Lösung des Wachses in Amylalkohol ngt man wie oben Schwefelsäure, erhitzt jedoch nur kurze it und kühlt alsdann in Wasser ab. Hierbei bleibt über festen abgeschiedenen Masse A, noch Flüssigkeit, B, stehen.

Der feste Theil wird ebenfalls wieder in Amylalkohol gelöst und mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, wobei sich die Masse in einen festen Theil A′ und die Flüssigkeit B′ zerlegt. Mit A′ verfährt man wieder so und wiederholt diese Operation fünfmal; das Endprodukt ist ein weisser, seidenglänzender fettiger Körper, Melylalkohol, der als ziemlich chemischrein betrachtet werden kann. Die noch darin enthaltene geringe Menge cerotinsaures Amyloxyd wird durch Behandeln mit Weingeist, der das letztere ungelöst lässt, getrennt.

Die Flüssigkeiten B,B′ etc. werden vereinigt mit viel Wasser übergossen, wobei sich eine feste Masse auf der Oberfläche abscheidet, die man durch Filtriren davon trennt und im Wasserbade schmilzt. Darauf zieht man mit Aether das palmitinsaure und cerotinsaure Amyloxyd aus, wobei Melylalkohol ungelöst zurückbleibt. Beim Verdampfen des Aethers bleibt eine ölige mit einem krystallisirten Körper gemischte Flüssigkeit zurück, die man auf ein Filter bringt, auf dem die Krystalle zurückbleiben. Das abgelaufene Oel besteht aus palmitinsaurem Amyloxyd.

---

2) Platinplattirte Schalen für chemische Laboratorien.

Die Fabrik von Sy & Wagner in Berlin liefert platinplattirte Schalen, welche sich nach dem Urtheile des Dr. Stahlschmidt (Pol. Journ. 179, 162) durch vorzügliche Arbeit, Billigkeit und Brauchbarkeit auszeichnen, während frühere Versuche zur Herstellung solcher Schalen kein genügendes Resultat geliefert hatten. Der Preis beträgt etwa ein Sechstel von dem der massiven Platinschalen. Man kann in denselben Säuren erhitzen, ja selbst concentrirte Schwefelsäure darin abdampfen, ohne dass das Platin sich ablöst oder das Kupfer von den Säuren angegriffen wird.

LXXV.

Analyse der Trinkquelle zu Driburg, der Herster Mineralquelle sowie des zu Bädern benutzten Satzer Schwefelschlammes.

Von

R. Fresenius.

Im Auftrage des Herrn Freiherrn Georg von Vincke, des Gräflich Sierstorpff'schen Familienvormundes, unternahm ich im Herbste 1865 eine neue umfassende Untersuchung der Driburger Trinkquelle, der Herster Mineralquelle und des bei Driburg vorkommenden Satzer Schwefelschlammes. Die Füllung der Wasser, überhaupt die Vorbereitungen zu der Untersuchung, sowie die Bestimmungen, welche an Ort und Stelle stattfinden mussten, führte ich am 29. und 30. September 1865 aus. Die Resultate der Untersuchung lege ich im Folgenden nieder.

A. Die Driburger Trinkquelle.

a) Physikalische Verhältnisse.

Die Trinkquelle zu Driburg kommt in der Trinkhalle des dortigen Brunnenhauses zu Tage. Sie wurde 1843 neu gefasst. Der mit Holz dicht ausgekleidete und mit Thon weit umstampfte Quellenschacht ist unten auf eine Höhe von 2,3 Meter viereckig und 1,9 Meter weit, dann rund und nur von 0,63 Meter Durchmesser. Die obere runde Tonne von 0,63 Meter Durchmesser, welche durch den Brunnenkranz nach oben abgeschlossen wird, wurde 1854 an Stelle der früheren von 1,6 Meter Durchmesser eingesetzt, um der atmosphärischen Luft, welche das im Wasser enthaltene kohlensaure Eisenoxydul zu oxydiren bestrebt ist, eine kleinere Oberfläche darzubieten.

Das Wasser im Quellenschacht ist ununterbrochen in sehr lebhafter Bewegung durch reichlich sich entwickelndes freies Gas, welches in grossen und kleinen Blasen in allen Theilen des Schachtes aufsteigt. Dem Ohre macht sich die Lebendigkeit der Quelle durch brodelndes und zugleich durch

ein lebhaftes knisterndes Geräusch bemerkbar, Wassertröpfchen spritzen überall über den Wasserspiegel empor. — Das Wasser im Quellenschachte erscheint klar, die Wände der Holzeinfassung und das eingelegte Holzsieb überziehen sich reichlich mit Ocker, soferne nicht — wie diess üblich — tägliche Reinigung des Quellenbassins stattfindet.

Das Wasser erscheint, mittelst eines Trinkglases frisch der Quelle entnommen, klar, stark perlend und setzt an dem Glase reichliche Gasblasen an. In grossen weissen Flaschen erscheint das Wasser, wenn man es mit destillirtem vergleicht, ganz schwach opalisirend. Wenn Sonnenstrahlen direct durchfallen, entdeckt man viele überaus kleine weisse Partikelchen, aber nur selten sich absetzende gelbe Flöckchen.

Die Quelle lieferte nach den Beobachtungen des Herrn Administrator Vollmer in Driburg in einer Minute:

am	30. September	1865	19,15	Liter,
„	15. October	„	19,95	„
„	1. November	„	26,60	„
„	15. „	„	26,60	„
„	1. December	„	26,60	„
„	20. „	„	39,90	„

somit im Mittel 26,47 Liter in der Minute.

Auch die Menge des von der Quelle gelieferten freien Gases ist sehr bedeutend, liess sich aber nicht genau bestimmen, da mir ein trichterförmiger Apparat von dem Durchmesser des Quellenschachtes nicht zur Disposition stand. Zur annähernden Beurtheilung der Gasmenge kann dienen, dass ein in die Quelle eingesenkter, mit Blei beschwerter Blechtrichter von 38 Cm. Durchmesser in 17 Sekunden 2,5 Liter, also in einer Minute etwa 9 Liter Gas lieferte. Da die Gasblasen an den verschiedenen Theilen der Oberfläche sich nicht gleichförmig entwickeln, und der Trichter da eingesenkt wurde, wo die Gasentwickelung dem Augenscheine nach am stärksten war, so erscheint eine Berechnung auf Grundlage des Verhältnisses der Grundfläche des Trichters zur Oberfläche des Wassers nicht zulässig; die auf Grund obigen Versuchs gemachte Schätzung aber, dass die Quelle in der Minute 20 Liter freies Gas liefert, wird dem wahren Thatbe-

ande ziemlich entsprechen. — In Folge der starken Aus-römung freien Gases bildet und erhält sich in dem vom Vasser nicht erfüllten oberen Theile des Quellenschachtes ine das Wasser überlagernde und gegen Lufteinwirkung bis u einem gewissen Grade schützende Kohlensäureschicht.

Der Geschmack des Wassers ist stark prickelnd, angenehm säuerlich, eisenartig. — Einen Geruch des Wassers nimmt man am Schachte oder beim Riechen an einem mit dem Wasser frisch gefüllten Trinkglase nicht wahr, — füllt man aber eine grössere Flasche halb mit Wasser und schüttelt, wobei reichliche Gasentbindung stattfindet, so bemerkt man bei sorgfältiger Prüfung einen höchst geringen Geruch nach Schwefelwasserstoff.

Die Temperatur des Wassers fand ich am 29. September 1865 bei 19° C. oder 15,2° R. Lufttemperatur gleich 10,7° C. oder 8,56° R.

Das spec. Gew. des Wassers ergab sich, bei Anwendung der von mir in der Zeitschrift für analytische Chemie 1, 178 empfohlenen, für gasreiche Wasser allein geeigneten Methode, für die Temperatur von 17° C. gleich 1,00453.

b) Chemische Verhältnisse.

Wie das Wasser aller Eisenquellen, so beginnt auch das der Driburger Trinkquelle sich beim Einfluss der atmosphärischen Luft bald zu trüben. Die erst entstehende Trübung, herrührend von phosphorsaurem, kieselsaurem etc. Eisenoxyd, ist weiss, der später sich bildende, grossentheils aus Eisenoxydhydrat bestehende Niederschlag ist ockergelb. — Beim Kochen bildet sich — unter Abscheidung alles gelösten Eisens — sehr bald ein ockergelber Niederschlag. — Zu den wichtigsten Reagentien verhält sich das der Quelle frisch entnommene Wasser also: Lackmuspapier färbt sich in das Wasser getaucht in Folge des grossen Gehaltes des Wassers an freier Kohlensäure deutlich aber schwach violettroth, beim Liegen an der Luft nimmt das geröthete Papier wieder blaue Farbe an. Curcumapapier verändert im frischen Wasser seine Farbe nicht, setzt man aber die damit befeuchteten Streifen der Luft aus, so tritt eine deutliche, wenn auch schwache,

Braunfärbung ein. Nach dem Kochen färbt das Wasser ein eingetauchtes Curcumapapier schwach braun. — Diese Erscheinungen rühren nicht von einem Gehalt an kohlensaurem Alkali her, welches ja neben dem in der Quelle reichlich enthaltenen schwefelsauren Kalk nicht existiren kann, sondern sie sind bedingt durch die im Wasser enthaltenen kohlensauren alkalischen Erden, die beim Kochen sich nicht gänzlich ausscheiden und ihre Wirkung auf die Farbstoffe geltend machen, sobald freie Kohlensäure die Wirkung nicht aufhebt.

Chlorwasserstoffsäure veranlasst vermehrte Kohlensäureentwickelung,

Chlorbaryum in dem mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Wasser einen starken Niederschlag.

Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in dem mit Salpetersäure versetzten Wasser nur eine starke Trübung, allmählich bildet sich ein geringer Niederschlag.

Ammon bewirkt starke weisse Trübung und allmählich weissen Niederschlag.

Oxalsaures Ammon veranlasst die Bildung eines starken weissen Niederschlags.

Gerbsäure färbt bald tief rothviolett,

Gallussäure bald tief blauviolett,

Ferridcyankalium unter Salzsäurezusatz sogleich ziemlich tief blau.

Kupferchlorid unter Zusatz von etwas Salzsäure bewirkte keine wahrnehmbare Bräunung.

Jodkalium, Stärkelösung und verdünnte Schwefelsäure veranlassten keine Bläuung durch Jodamylum.

Die qualitative Analyse, nach §. 211—214 meiner Anleitung zur qualitativen Analyse, 11. Aufl., ausgeführt, liess folgende Bestandtheile erkennen:

Basen:	*Säuren und Halogene:*
Natron	Schwefelsäure
Kali	Kohlensäure
Lithion	Phosphorsäure
Ammon	Kieselsäure
Kalk	(Borsäure)
Strontian	Salpetersäure
Baryt	(Arsensäure)

Basen:	*Säuren und Halogene:*
Magnesia	(Titansäure)
Thonerde	Chlor
Eisenoxydul	(Jod)
Manganoxydul	(Brom)
(Zinkoxyd)	(Fluor)
	(Schwefelwasserstoff).

Basen:
(Nickeloxydul)
(Kobaltoxydul)
(Kupferoxyd)
(Zinnoxyd)
(Antimonoxyd).

Indifferente Bestandtheile:
(Stickgas)
(Leichtes Kohlenwasserstoffgas)
(Sauerstoffgas)
(Organische Substanzen).

Die eingeklammerten Bestandtheile wurden ihrer gegen Menge halber nicht quantitativ bestimmt. — Zinkyd, Nickel- und Kobaltoxydul, Kupferoxyd, Zinnoxyd, timonoxyd, Arsensäure, Titansäure und Fluor wies ich in n mit Vorsicht gesammelten Quellen-Ocker nach, welcher r in grösserer Menge zur Disposition stand. — Jod und Brom nte ich in dem Abdampfungsrückstande von 150 Pfund sser nicht mit Sicherheit quantitativ bestimmen. Prüfungen Caesion, Rubidion und Thalliumoxydul liessen diese Oxyde ht erkennen.

Das der Quelle frei entströmende Gas ist Kohlensäure t geringem Gehalte an Sauerstoff, leichtem Kohlenwasserff und Stickgas; siehe unter IV. — 140 C.C. des Quellenes lieferten, mit Kalilauge behandelt, bei drei zu verniedenen Zeiten angestellten Versuchen, stets 2,5 C.C. unabbirbaren Gases.

Das zur quantitativen Analyse erforderliche Wasser enthm ich am 29. September 1865 der Quelle. Die Flaschen n farblosem Glase wurden einer genauen Besichtigung unterrfen, und nur diejenigen zur Verwendung gezogen, in denen h nach 10 Minuten auf dem Boden keine Ockerflöckchen igten.

Die mit Glasstopfen versehenen Flaschen transportir man alsdann in mein Laboratorium nach Wiesbaden, woselb die Analyse vorgenommen wurde. Die Methode derselben wa die in meiner Anleitung zur quantitativen Analyse, 5. Aufl §. 206 ff. angegebene. Alle wesentlicheren Bestimmunge wurden doppelt ausgeführt. — Die Originalzahlen, die Be rechnung und Controle der Analyse findet sich in dem i C. W. Kreidel's Verlag in Wiesbaden 1866 erschienenen Schriftchen „Analyse der Trinkquelle zu Driburg etc. vor R. Fresenius". — Hier sollen nur die Resultate mitgetheilt werden.

Zusammenstellung der Resultate.

In der Driburger Trinkquelle sind folgende Bestandtheile enthalten:

a) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Theilen	Im Pfd. = 7680 Gran
Schwefelsaurer Baryt	0,000149	0,001144
Schwefelsaurer Strontian	0,004728	0,036311
Schwefelsaurer Kalk	1,040118	7,988106
Schwefelsaures Kali	0,022222	0,170665
Salpetersaures Natron	0,000452	0,003471
Chlorlithium	0,000352	0,002703
Chlorammonium	0,001987	0,015260
Chlornatrium	0,073634	0,565509
Schwefelsaures Natron	0,361754	2,778270
Schwefelsaure Magnesia	0,535124	4,109753
Phosphorsaure Thonerde	0,000254	0,001951
Phosphorsaurer Kalk	0,000240	0,001843
Einfach kohlensaurer Kalk	1,005961	7,725780
Einfach kohlensaure Magnesia	0,044573	0,342322
Einfach kohlensaures Eisenoxydul	0,053946	0,414305
Einfach kohlensaures Manganoxydul	0,003108	0,023870
Kieselsäure	0,029348	0,225393
Summe der festen Bestandtheile	3,177950	24,406656
Kohlensäure, mit den einfachen Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene	0,487623	3,744945
Kohlensäure, völlig freie	2,433835	18,691853
Summe aller Bestandtheile	6,099408	46,843454

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Jod und Brom, geringe Spuren.
Organische Substanzen, Spuren.
Borsäure, Spur.
Fluor
Titansäure
Arsensäure
Kupferoxyd
Zinnoxyd
Antimonoxyd
Nickeloxydul
Kobaltoxydul
Zinkoxyd
} Nur im Ocker nachweisbar.
Stickstoff, geringe Menge.
Sauerstoff, höchst geringe Menge.
Schwefelwasserstoff, höchst geringe Menge.
Leichter Kohlenwasserstoff, höchst geringe Menge.

b) Die kohlensauren Salze auf wasserfreie Bicarbonate berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Theilen	Im Pfd. = 7680 Gran
Schwefelsaurer Baryt	0,000149	0,001144
Schwefelsaurer Strontian	0,004728	0,036311
Schwefelsaurer Kalk	1,040118	7,988106
Schwefelsaures Kali	0,022222	0,170665
Salpetersaures Natron	0,000452	0,003471
Chlorlithium	0,000352	0,002703
Chlorammonium	0,001987	0,015260
Chlornatrium	0,073634	0,565509
Schwefelsaures Natron	0,361754	2,778270
Schwefelsaure Magnesia	0,535124	0,109753
Phosphorsaure Thonerde	0,000254	0,001951
Phosphorsaurer Kalk	0,000240	0,001843
Doppelt kohlensaurer Kalk	1,448584	11,125125
Doppelt kohlensaure Magnesia	0,067921	0,521635
Doppelt kohlensaures Eisenoxydul	0,074408	0,571453
Doppelt kohlensaures Manganoxydul	0,004298	0,033009
Kieselsäure	0,029348	0,225393
zusammen	3,665573	28,151601
Völlig freie Kohlensäure	2,433835	18,691853
Summe aller Bestandtheile	6,099408	46,843454

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Siehe die Zusammenstellung a.

Auf Volumina berechnet beträgt bei Quellentemperatur und Normalbarometerstand:

a) Die völlig freie Kohlensäure.

In 1000 C.C. Wasser	1281,8 C.C.
Im Pfund = 32 Kubikzoll . .	41,02 Kubikzoll.

b) Die freie und halbgebundene Kohlensäure.

In 1000 C.C. Wasser	1543,5 C.C.
Im Pfund = 32 Kubikzoll . .	49,39 Kubikzoll.

Untersuchung der Gase, welche der Driburger Trinkquelle frei entströmen.

Um das der Quelle entströmende freie Gas mit Genauigkeit untersuchen zu können, wurde ein grosser mit Blei beschwerter Trichter von Zinkblech in die Quelle eingehängt und das sich unter demselben ansammelnde Gas mittelst eines Kautschukchlauches in eine mit dem Wasser der Quelle gefüllte Wanne geleitet. Nachdem das Gas lange ausgeströmt war, so dass man die volle Ueberzeugung hatte, alle anfangs in Trichter und Schlauch vorhandene atmosphärische Luft sei gänzlich ausgetrieben, bestimmte man zunächst und zu verschiedenen Zeiten das relative Verhältniss zwischen Kohlensäure und durch Kalilauge nicht absorbirbaren Gasen. Hierbei fand ich bei drei Versuchen, dass 140 C.C. des Gases 2,5 C.C. unabsorbirbares Gas zurückliessen.

Um letztere genau untersuchen zu können, fing man grössere Mengen des unabsorbirbaren Gases in zum Abschmelzen vorgerichteten Glasröhren auf, welche mit ausgekochter Kalilauge gefüllt und in solcher umgestürzt waren. Nachdem die Röhren bis über die verengte Stelle mit dem unabsorbirbaren Gase gefüllt waren, schmelzte man sie ab und transportirte die so hermetisch geschlossenen zu weiterer Analyse ihres Inhaltes nach Wiesbaden. Das Gas wurde dort zunächst über Quecksilber abgesperrt und nochmals mit etwas Kalilauge in Berührung gebracht, um etwa zurückgebliebene Antheile von Kohlensäure zu entfernen. Man nahm alsdann die geringe Menge in dem Gase vorhandenen Sauerstoffs mit etwas Pyrogallussäure weg und bestimmte den kleinen Antheil von leichtem Kohlenwasserstoff nach der von mir in der *Zeitschrift* für analyt. Chemie, Jahrg. 3, S. 339 empfohlenen

)de. Die Menge des Stickgases ergab sich aus der :enz.

36,75 C.C. des von Kohlensäure freien Gases nahmen ı Pyrogallussäure 0,25 C.C. ab, die gebliebenen 36,50 C.C. ten, mit Hülfe von Kupferoxyd verbrannt, 0,0011 Grm. ensäure. Die Messungen des Gases fanden bei 11° C. ıormalem Barometerstand statt.

Aus diesen Daten berechnet sich, dass 1000 Volumina .er Quelle frei entströmenden Gases bestehen aus:

Kohlensäure	982,14 Vol.
Stickgas	17,47 „
Leichtem Kohlenwasserstoffgas	0,27 „
Sauerstoffgas	0,12 „
	1000,00 Vol.

ıtersuchung des aus der Trinkquelle zu Driburg sich absetzenden Ockers.

Wie oben erwähnt, liefert das Wasser der Driburger ɛquelle unter dem oxydirenden Einflusse der atmosphäri- ı Luft eine bedeutende Menge rothen Ockers. Herr Ad- ıtrator Vollmer in Driburg hatte die Güte, eine grössere :e desselben mit Vorsicht und Sorgfalt sammeln zu lassen. rhielt ihn in schlammigem Zustande.

Derselbe wurde zunächst mit Wasser ausgewaschen, dann 00° C. getrocknet und in diesem Zustande einer genauen yse unterworfen. Sie ergab folgende Bestandtheile:

Eisenoxyd	53,593 p.C.
Manganoxyduloxyd	0,111 „
Thonerde	0,538 „
Kupferoxyd	0,004 „
Arsensäure	0,085 „
Antimonoxyd	0,009 „
Zinnoxyd	sehr geringe Spur
Nickeloxydul	0,013 „
Kobaltoxydul	geringe Spur
Zinkoxyd	Spur
Kalk	13,832 „
Strontian mit etwas Baryt	0,011 „
Magnesia	0,279 „
Schwefelsäure	1,065 „
Uebertrag	69,540 p.C.

[illegible]

[illegible] das Arsen vor- [illegible] einen besonderen [illegible] Arsensäure und [illegible] enthalten ist. Als [illegible] starker Kali- [illegible] Salzsäure ange- [illegible] Schwefelwasser- [illegible] kein Schwefel- [illegible] längere Zeit stehen [illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible] isolirt lie- [illegible] dem Haupt- und Mittel- [illegible] Die Fassung [illegible] Auf der unteren [illegible] Meter weites rundes [illegible] Wasserspiegel liegt ein Holz- [illegible] wurde mir zu [illegible] Meter angegeben.

[illegible] erscheint klar, aus [illegible] kleine, sich aus dem [illegible] auflösenden Gasbläschen auf, aber nur hie [illegible] aus der Tiefe kommenden [illegible] — aber in längeren Pausen — treten die [illegible] entweichenden Gases in vermehrter Menge [illegible] aufmerksamer Beobachtung sieht man schon im [illegible] kleine Ockerdeckchen, welche durch die Gas-

blasen in die Höhe gerissen werden, denn die Wände des Schachtes und der in 1,9 Meter Tiefe liegende Holzrost sind mit Ocker bedeckt. In einem Trinkglase erscheint das Wasser klar, reichliche Gasperlen setzen sich an das Glas an. In grossen Flaschen von farblosem Glase dagegen erscheint das Wasser — verglichen mit destillirtem Wasser — schwach opalisirend; lässt man Sonnenstrahlen durch das Wasser fallen, so erkennt man darin zahlreiche, sehr kleine weisse Flöckchen, welche sich nicht absetzen. Die Ursache dieser Erscheinung ist dieselbe, welche ich bei der Driburger Quelle besprochen habe.

Die Menge des von der Quelle gelieferten Wassers bestimmte ich an Ort und Stelle. Am 30. September 1865 füllte sich ein einen Preussischen Kubikfuss, gleich 30,9 Liter, fassendes Gefäss in 16,5 und in 16, im Mittel also in 16,25 Min. Somit lieferte die Quelle in der Minute 1,9 Liter Wasser. Die Menge des der Quelle entströmenden freien Gases ist nicht bedeutend; sie liess sich bei der Art der Quellenfassung nicht bestimmen.

Der Geschmack des Wassers ist stark prickelnd, säuerlich, angenehm, eisenartig mit geringer Erinnerung an Schwefelwasserstoff. Letzterer lässt sich durch den Geruch schon so, wenn auch nur sehr schwach, erkennen, beim Schütteln des Wassers in halbgefüllter Flasche aber, wobei starke Gasentwicklung stattfindet, tritt er deutlich erkennbar hervor.

Die Temperatur des Wassers fand ich am 30. September 1865 bei 17° C. = 13,6° R. Luftwärme, gleich 10,4° C. oder 8,32° R. — Das spec. Gew. bestimmte ich nach der bei der Driburger Quelle angegebenen Methode. Es ergab sich bei 17° C. gleich 1,00464.

b) Chemische Verhältnisse.

Beim Stehen an der Luft, beim Kochen, wie zu den wichtigsten Reagentien, verhält sich das Wasser der Herster Quelle im Ganzen ebenso wie das Wasser der Driburger Quelle, nur lassen die den Eisenoxydulgehalt anzeigenden Reactionen schon erkennen, dass derselbe wesentlich geringer *ist, als der des Driburger* Wassers.

Die qualitative Analyse des Wassers der Herster Quelle wies dieselben Bestandtheile nach, welche bei dem Driburger Wasser aufgeführt worden sind, und das Gleiche gilt von dem der Quelle frei entströmenden Gase. Zur quantitativen Analyse entnahm ich das Wasser mittelst grosser Flaschen von farblosem Glase unter dem Quellenspiegel. Da sich in manchen derselben kleine, beim Stehen sich rasch absetzende Ockerflöckchen zeigten, so liess man die gefüllten Flaschen zunächst 10 Minuten im Schatten stehen und goss das Wasser von den abgesetzten Flöckchen in andere Flaschen ab. Das zur Bestimmung des specifischen Gewichtes und der Kohlensäure dienende Wasser wurde selbstverständlich der Quelle direct entnommen. Die Methode der quantitativen Analyse war die beim Driburger Wasser angegebene. — Die Originalzahlen, die Berechnung und Controle der Analyse finden sich in dem oben erwähnten Schriftchen.

Zusammenstellung der Resultate.

In der Herster Quelle sind folgende Bestandtheile enthalten:

a) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Theilen	Im Pfd. = 7680 Gran
Schwefelsaurer Baryt	0,000066	0,000507
Schwefelsaurer Strontian	0,002698	0,020721
Schwefelsaurer Kalk	1,037906	7,971118
Schwefelsaures Kali	0,021775	0,167232
Salpetersaures Natron	0,000379	0,002911
Chlorlithium	0,001537	0,011804
Chlorammonium	0,001711	0,013141
Chlornatrium	0,150552	1,156239
Schwefelsaures Natron	0,120918	0,928650
Schwefelsaure Magnesia	0,815333	6,261757
Phosphorsaure Thonerde Al_2O_3,PO_5	0,000335	0,002573
Phosphorsaurer Kalk $3CaO,PO_5$	0,000375	0,002880
Kohlensaurer Kalk	1,015493	7,798986
Kohlensaure Magnesia	0,075953	0,583319
Kohlensaures Eisenoxydul	0,017068	0,131082
Uebertrag	3,262099	25,052420

	In 1000 Theilen	Im Pfd. = 7680 Gran
Transport	3,262099	25,052920
Kohlensaures Manganoxydul . . .	0,001860	0,014285
Kieselsäure	0,018484	0,141957
Summe der festen Bestandtheile	3,282443	25,209162
Kohlensäure, mit den einfachen Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene	0,493788	3,792292
Kohlensäure, völlig freie	2,056283	15,802253
Summe aller Bestandtheile	5,832514	44,803707

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Jod und Brom, geringe Spuren.
Organische Substanzen, Spuren.
Borsäure, Spur.
Schwefelwasserstoff, Spur.
Stickgas, Spur.
Sauerstoff, geringe Spur.
Leichter Kohlenwasserstoff, geringe Spur.
Fluor,
Titansäure,
Arsensäure,
Kupferoxyd,
Antimonoxyd,
Zinnoxyd,
Nickeloxydul,
Kobaltoxydul,
Zinnoxyd,
} Sehr geringe, nur im Ocker nachweisbare Spuren.

b) Die kohlensauren Salze auf wasserfreie Bicarbonate berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Theilen	Im Pfd. = 7680 Gran
Schwefelsaurer Baryt	0,000066	0,000507
Schwefelsaurer Strontian	0,002698	0,020721
Schwefelsaurer Kalk	1,037906	7,971118
Schwefelsaures Kali	0,021775	0,167232
Salpetersaures Natron	0,000379	0,002911
Chlorlithium	0,001537	0,011804
Chlorammonium	0,001711	0,013141
Chlornatrium	0,150552	1,156239
Schwefelsaures Natron	0,120918	0,928650
Schwefelsaure Magnesia	0,815333	6,261757
Phosphorsaure Thonerde	0,000335	0,002573
Basisch phosphorsaurer Kalk . . .	0,000375	0,002880
Uebertrag	2,153585	16,542523

	In 1000 Theilen	Im Pfd. = 7680 Gran
Transport	2,153585	16,542523
Doppelt kohlensaurer Kalk	1,462310	11,230540
Doppelt kohlensaure Magnesia . .	0,115738	0,888868
Doppelt kohlensaures Eisenoxydul .	0,023542	0,180803
Doppelt kohlensaures Manganoxydul	0,002572	0,019753
Kieselsäure	0,018484	0,141957
Summe	3,776231	29,001454
Völlig freie Kohlensäure	2,056283	15,802253
Summe aller Bestandtheile	5,832514	44,803707

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile (siehe die Zusammenstellung a).

Auf Volumina berechnet, beträgt bei Quellentemperatur und normalem Barometerstand:

a) Die völlig freie Kohlensäure:

In 1000 C.C. Wasser . . . . . 1087,8 C.C.
Im Pfund = 32 Kubikzoll . . 34,81 Kubikzoll.

b) Die freie und halbgebundene Kohlensäure:

In 1000 C.C. Wasser , . . . 1349,02 C.C.
Im Pfund = 32 Kubikzoll . . 43,17 Kubikzoll.

Zusammensetzung der der Herster Quelle frei entströmenden Gase.

Die der Herster Quelle frei entströmenden Gase wurden in derselben Weise aufgefangen und untersucht, wie diejenigen, welche die Driburger Trinkquelle liefert.

a) 140 C.C. Gas hinterliessen, mit Kalilauge behandelt, 9 C.C. unabsorbirbares Gas.

b) 19,80 C.C. unabsorbirbares, von Kohlensäure gänzlich freies Gas nahm bei der Behandlung mit Pyrogallussäure und Kalilauge um 0,33 C.C. ab.

c) Die zurückbleibenden 19,47 C.C. lieferten, über glühendes Kupferoxyd geleitet, 0,0008 Grm. Kohlensäure.

Die Messungen des Gases fanden bei normalem Barometerstand und 11° C. statt.

Hiernach berechnet sich die Zusammensetzung des der Quelle frei entströmenden Gasgemenges also:

1000 Volumina enthalten:

Kohlensäure	935,71 Vol.
Stickgas	62,26 „
Leichtes Kohlenwasserstoffgas	0,95 „
Sauerstoffgas	1,08 „
	1000,00 Vol.

Zusammensetzung des aus der Herster Quelle sich absetzenden Ockers.

Eine grössere Menge des mit besonderer Sorgfalt aufgenmelten Ockers wurde mir in schlammigem Zustande von rrn Administrator Vollmer übersandt.

Der ausgewaschene und bei 100° getrocknete Ocker entlt in 100 Theilen folgende Bestandtheile:

Eisenoxyd	56,694 p.C.
Manganoxyduloxyd	0,089 „
Thonerde	0,223 „
Kupferoxyd	0,004 „
Arsensäure	0,057 „
Antimonoxyd	0,007 „
Zinnoxyd	sehr geringe Spur
Nickeloxydul	0,013 „
Kobaltoxyd	Spur
Zinkoxyd	„
Kalk	9,880 „
Strontian mit etwas Baryt	0,016 „
Magnesia	0,127 „
Schwefelsäure	0,625 „
Phosphorsäure	0,360 „
Fluor	sehr geringe Spur
Titansäure	0,023 „
Kohlensäure	7,710 „
Kieselsäure	0,353 „
Wasser und organische Substanzen	15,487 „
Thon und Sand	8,419 „
	100,087 p.C.

C. Analyse des Satzer Schwefelschlammes.

Der Satzer Schwefelschlamm, welcher in Driburg viel zu Schlammbädern benutzt wird, findet sich in einem a 20 Minuten von Driburg entfernten Moore. Gräbt man

daselbst, so trifft man bald auf den in voller Vermoderung befindlichen, mit vielen organischen Ueberresten von noch erkennbarer Structur durchsetzten weichen Schlamm. Wo man daselbst gräbt, sammelt sich das stagnirende Wasser, und die aus demselben aufsteigenden einzelnen Gasblasen (Kohlensäure, leichtes Kohlenwasserstoffgas und Schwefelwasserstoffgas) geben Zeugniss von dem in voller Thätigkeit befindlichen Vermoderungsprocess. Der frisch ausgegrabene Schlamm zeigt einen starken Geruch nach Schwefelwasserstoff. Wo der Schlamm an der Luft liegt, bilden sich auf der Oberfläche braune und, wo die Sonne einwirkt, auch weisse Ausblühungen.

Der zur Analyse bestimmte Schlamm wurde, in einer grösseren Kiste fest eingestampft, in mein Laboratorium nach Wiesbaden transportirt.

Die Analyse zerfiel in folgende einzelne Untersuchungen:

1) *Wasserbestimmung.* Der feuchte Schlamm wurde bei 125° C. getrocknet und die Gewichtsabnahme bestimmt. Die Bestimmung wurde 2 Mal ausgeführt.

2) *Untersuchung der Wasserlösung.* 500 Grm. nassen Schlammes wurden mit 1500 C.C. Wasser kalt extrahirt und in der Lösung folgende Körper bestimmt:

a) In wägbarer Menge vorhandene:

Schwefelsäure,
Chlor,
Kieselsäure,
Kalk,
Magnesia,
Kali,
Natron,
Ammon,
Thonerde,
Organische Substanzen;

b) In Spuren vorhandene:

Salpetersäure,
Eisenoxydul,
Kohlensäure,
Phosphorsäure (geringe Spur).

Der in die Wasserlösung übergegangene Gyps war nur ein kleiner Theil des überhaupt vorhandenen. Der gesammte

Gyps ist daher in der Zusammenstellung unter der Rubrik „in Wasser schwer lösliche Körper“ aufgeführt.

3) *Untersuchung des Glührückstandes.*

Eine gewogene Menge bei 125° C. getrockneten Schlammes wurde geglüht, der Rückstand mit kohlensaurem Natronkali aufgeschlossen und dann nach üblicher Art bestimmt:

Kieselsäure,
Thonerde,
Eisenoxyd,
Kalk,
Magnesia.

(Manganoxyduloxyd war im Glührückstand nur in Spuren zugegen).

4) *Bestimmung der Phosphorsäure.*

Ein Theil der bei 125° C. getrockneten Substanz wurde unter Luftzutritt geglüht, der Rückstand mit Salpetersäure ausgekocht, die Phosphorsäure mit Molybdänlösung gefällt und schliesslich als phosphorsaure Ammon-Magnesia niedergeschlagen.

5) *Bestimmung des Gesammtschwefels.*

Die getrocknete Substanz wurde mit rauchender Salpetersäure oxydirt, der Abdampfungsrückstand mit kohlensaurem und salpetersaurem Natron geschmolzen und in der Wasserlösung der Schmelze die Schwefelsäure bestimmt. Diese Bestimmung wurde doppelt ausgeführt.

6) *Bestimmung der Gesammtschwefelsäure.*

Die getrocknete Substanz wurde wiederholt mit Salzsäure ausgekocht und in der mit Wasser verdünnten Lösung die Schwefelsäure mittelst Chlorbaryums bestimmt. Die Bestimmung wurde doppelt ausgeführt.

7) *Bestimmung des in Schwefelkohlenstoff löslichen Schwefels.*

Die getrocknete Substanz wurde mit frisch rectificirtem Schwefelkohlenstoff erschöpft, die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand mit rauchender Salpetersäure oxydirt, dann mit kohlensaurem und salpetersaurem Natron geschmolzen und in der Wasserlösung der Schmelze die Schwefelsäure bestimmt.

8) *Bestimmung des Schwefelkieses.*

Die Menge des in Form von Schwefelkies vorhandenen Eisens (und somit die Quantität des Schwefelkieses) wurde in der Art ermittelt, dass man einerseits die beim Behandeln des getrockneten Schlammes mit Königswasser in Lösung übergehende, andererseits die beim Behandeln des trockenen Schlammes mit kalter concentrirter Salzsäure sich lösende Eisenmenge durch Fällen mit Schwefelammonium unter Zusatz von Weinsteinsäure etc. bestimmte. Die Differenz des Eisens entsprach dem Schwefelkies.

Es mag hier bemerkt werden, dass in die Königswasserlösung fast alles überhaupt vorhandene Eisen (nämlich von 0,573 p.C. Eisenoxyd, welche in 3 gefunden wurden, 0,563 p.C.) überging, während kalte Salzsäure nur einen Theil desselben auszog. Der Bestimmungsmethode liegt die Annahme zu Grund, dass durch kalte Salzsäure nur das Eisenoxyd, welches als Hydrat, in Verbindung mit Phosphorsäure, Humussäuren etc. vorhanden war, gelöst wurde, während der Schwefelkies und die Silicate unangegriffen blieben, — und ferner, dass durch Königswasser von mässiger Stärke zwar das Eisenoxyd in den genannten Verbindungen und der Schwefelkies, nicht aber das in den Silicaten enthaltene Eisenoxyd gelöst wurde.

9) *Bestimmung der fetten und wachsartigen Substanzen.*

Eine gewogene Menge des getrockneten Schlammes wurde mit reinem Aether ausgekocht, die ätherische Lösung in einer gewogenen Platinschale verdunstet und der gelbliche Rückstand gewogen.

10) *Bestimmung der harzigen Bestandtheile.*

Der in 9 erhaltene, mit Aether erschöpfte Rückstand wurde mit siedendem absoluten Alkohol erschöpft, die Lösung in einer gewogenen Platinschale zur Trockne verdampft und der braungelbe Rückstand gewogen.

11) *Bestimmung der Humussäuren.*

Der in 10 erhaltene, mit Aether und Alkohol erschöpfte Rückstand wurde in einer Lösung von kohlensaurem Natron (welche auf 10 Th. Wasser 1 Th. wasserfreies Salz enthielt)

nhaltend und wiederholt ausgekocht und das Ganze auf ein ekanntes Volumen gebracht. Man filtrirte alsdann einen liquoten Theil durch ein trocknes Filter ab, fällte mit Salzäure, filtrirte den braunen Niederschlag der Humussäuren ab, wusch mit Wasser aus, trocknete bei 100° C. und wog.

Die bei der Analyse erhaltenen Resultate ergeben sich aus folgenden Zusammenstellungen:

I. Der nasse Schlamm enthält:

Wasser	81,8 p.C.
Organische Bestandtheile	15,9 „
Nicht flüchtige organische Bestandtheile	2,3 „
Schwefelwasserstoffgas, Kohlensäure, Leichten Kohlenwasserstoff } in geringen wechselnden Mengen.	
	100,0 p.C.

II. Der bei 125° C. getrocknete Satzer Schlamm enthält:

		In 1000 Theilen	Im Pfd. = 7680 Gran
In Wasser leicht lösliche Körper.	Schwefelsaures Kali	0,50	3,84
	Schwefelsaures Natron	1,69	12,98
	Chlornatrium	0,10	0,77
	Schwefelsaure Magnesia	1,95	14,98
	Schwefelsaures Ammon	0,28	2,15
	Schwefelsaure Thonerde	0,18	1,38
	Schwefelsaures Eisenoxydul	Spur	Spur
	Salpetersaures Natron	Spur	Spur
	Kalk an Humussäuren gebunden	0,44	3,38
	Kieselsäure	0,22	1,69
	Organische Materien	2,35	18,05
	Schwefelsauren Kalk (CaO,SO_3). In Wasser schwer löslicher Körper.)	19,67	151,07
In Wasser unlösliche Körper.	Kieselsäure	18,81	144,46
	Thonerde	8,26	63,44
	Eisenoxyd	2,46	18,89
	Manganoxyd	Spur	Spur
	Schwefelkies (FeS_2)	4,91	37,70
	Schwefel, in Schwefelkohlenstoff löslich	0,27	2,07
	Schwefel, nicht in Schwefelkohlenstoff löslich, auch nicht in Form von Schwefelmetallen oder von schwefelsauren Salzen vorhanden	25,85	198,53
	Uebertrag	87,94	675,38

		In 1000 Theilen	Im Pfd. = 7680 Gran
	Transport	87,94	675,38
In Wasser unlösliche Körper.	Phosphorsaurer Kalk ($3CaO,PO_5$) . . .	2,15	16,51
	Kalk, an Humussäuren gebunden . .	73,02	560,79
	Magnesia, an Humussäuren gebunden .	4,17	32,03
	Fette und wachsartige Substanzen . .	3,71	28,49
	Harzartige Substanzen	4,85	37,25
	Humussäuren	344,46	2645,45
	Humin, organische Pflanzenreste etc. .	479,70	3684,10
		1000,00	7680,00

LXXVI.

Ueber Sauerstoffdarstellung.

Von

Dr. Cl. Winkler.

Die Untersuchungen, welche ich vor drei Jahren über die Existenz der Kobaltsäure zur Mittheilung brachte, haben, obgleich sie, was Bildungsweise und Eigenschaften des sonderbaren Körpers anbetrifft, dem Forscher noch ein weites Feld offen lassen, doch unter Anderem eine Thatsache von nicht unerheblicher Wichtigkeit festgestellt. Es besteht dieselbe in dem Verhalten der kobaltsauren Salze gegen Chlorgas, unter dessen Einwirkung dieselben bekanntlich reinen Sauerstoff entwickeln (s. dies. Journ. **91**, 218).

Leitet man in die kalte alkalische Lösung des kobaltsauren Kalis einen Strom von Chlor, so beginnt, unter Abscheidung von schwarzem Kobaltoxydhydrat und Bildung von Chlorkalium, augenblicklich eine lebhafte Sauerstoffentbindung, welche binnen Kurzem heftiges Aufschäumen verursacht und mit der völligen Zersetzung der Kobaltsäure ein Ende nimmt. Man erhält hierbei das zwanzig- bis dreissigfache Volumen der angewendeten Flüssigkeit an Sauerstoffgas.

Anders gestaltet sich die Erscheinung, wenn man den Versuch bei höherer Temperatur ausführt. Wie alle Kobaltverbindungen, so giebt auch das schwarze Kobaltoxydhydrat beim Kochen mit Aetzkalilösung die bekannte blaue Lösung des kobaltsauren Kalis. Leitet man nun in eine

iedende Kalilösung, welche Kobaltsäure enthält, Chlorgas in, so scheidet sich zwar unter Sauerstoffentwickelung sofort chwarzes Oxyd ab; dasselbe löst sich aber in demselben ugenblick, in Kobaltsäure verwandelt, wieder auf, um sich leich darauf auf's Neue abzuscheiden und wieder zu lösen. Dieser Wechsel tritt ohne Unterbrechung so lange ein, als ich noch freies Kali in der Flüssigkeit befindet; er wird gemässigt oder beschleunigt, je nachdem der Strom des zugeführten Chlors ein langsamer oder rascher ist und demgemäss st auch der Gang der hervorgerufenen Sauerstoffentbindung ollständig von dem der Chlorentwickelung abhängig.

Da selbst intensiv gefärbte Lösungen von kobaltsaurem Kali selten mehr als 0,6 % Kobalt enthalten, so beweist dies, lass schon höchst geringe Quantitäten von letzterem zur Uebertragung unendlicher Sauerstoffmengen genügen; denn einmal gebildet, findet die Kobaltsäure nach ihrer Spaltung in Kobaltoxyd und Sauerstoff in der Einwirkung des Chlors auf das freie Kali immer wieder Gelegenheit, sich zu regeneriren, indem der aus dem Kali nascirende Sauerstoff, anstatt unterchlorige Säure zu bilden, sich unablässig mit dem Kobaltoxyd zu Kobaltsäure vereinigt, die durch fernere Mengen Chlor wieder zerlegt und wieder gebildet wird nach dem Vorgange: $3KO + 3Cl + Co_2O_3 = 3KCl + 2CoO_3 = 3KCl + Co_2O_3 + 3O$.

In der Absicht, das vorstehend beschriebene Verhalten technisch nutzbar zu machen, versuchte ich das theure Aetzkali durch eine billige Basis, durch Kalkhydrat, zu ersetzen. Es gelang dies auf das Vollkommenste und zwar verfuhr ich auf folgende Weise:

Ein mit Braunstein und Salzsäure beschicktes Gefäss wurde mit einem Kolben in Verbindung gebracht, auf dessen Boden eine durch die eine Durchbohrung des ihn verschliessenden Korkes geführte Schenkelröhre reichte, während die andere Durchbohrung ein Abzugsrohr trug, welches das zu entbindende Sauerstoffgas in eine mit Kalkmilch gefüllte Waschflasche und von da weiter in die pneumatische Wanne führte. Der Kolben selbst wurde zu zwei Drittel mit dicker Kalkmilch gefüllt, dieser wenige Tropfen Chlorkobaltlösung zugegeben und die Erhitzung eingeleitet. Bald darauf

wurde die Chlorentwickelung in Gang gesetzt und sogleich begann die Bildung von Sauerstoffgas, deren Gang ein schnellerer oder langsamerer wurde, je nachdem man viel oder wenig Chlor zuströmen liess. Die Kalkmilch gerieth hierbei in ganz gelindes Schäumen, ohne die geringste Neigung zum Uebersteigen zu zeigen; selbst wenn man die Entbindung des Chlors und somit die des Sauerstoffgases bis zu rapider Schnelle steigerte, ging die Umsetzung ruhig und regelmässig von Statten. Gegen Ende des Versuchs mischte sich dem Sauerstoff wenig Chlor bei, welches in der Waschflasche zurückgehalten wurde, und zuletzt fand sich im Kolben eine klare Lösung von Chlorcalcium und ein Niederschlag von Kobaltoxydhydrat, verunreinigt durch die im Kalke enthalten gewesenen Beimengungen.

Die soeben beschriebene Methode zur Darstellung von Sauerstoffgas convergirt im Principe mit dem Fleitmann'schen Verfahren, welches auf der Zersetzung einer klaren Chlorkalklösung durch Kobaltoxydhydrat beruht, und sie möge deshalb auch nur als eine Verbesserung des letzteren hingestellt werden. Sie gewährt den Vortheil, in Gefässen von gleichem Rauminhalt bei weitem grössere Mengen von Sauerstoff entwickeln zu können, da man bei ihrer Ausführung statt der dünnen Chlorkalklösung dicke Kalkmilch anwenden kann; sie hat ferner den Vorzug, den Gang der Gasentwickelung beliebig regeln zu können, je nachdem man den Chlorstrom verstärkt oder mässigt, und endlich liegt ein Uebersteigen des Kolbeninhaltes ganz ausser dem Bereiche der Möglichkeit. Letztgenannter Mangel des Fleitmann'schen Verfahrens ist übrigens bereits durch Stolba*) beseitigt worden und kommt daher nicht mehr in Betracht.

An Orten, wo Braunstein billig zu erlangen ist und Salzsäure als lästiges, beinahe werthloses Nebenproduct fällt, wird sich die vorbeschriebene Methode, ihrer bequemen Handhabung wegen, besser als irgend eine zur Gewinnung von reinem Sauerstoff im Grossen verwenden lassen, zumal das Gasausbringen, welches sie liefert, ein Drittel mehr als das-

*) Dies. Journ. 97, 309.

jenige beträgt, welches man bei der Zerlegung des Braunsteins durch Glühen erhält. Denn während letzteres Verfahren eine Ausbeute von nur 12 p.C. Sauerstoff giebt, liefert das erstgenannte ca. 18 p.C. des angewendeten Mangansuperoxyds.

Bei Darstellung von Sauerstoffgas durch Erhitzen von Braunstein mit concentrirter Schwefelsäure macht sich bekanntlich der Uebelstand bemerklich, dass das sich unlöslich abscheidende schwefelsaure Manganoxydul die gläsernen Entwickelungsgefässe sprengt. Diesem Hinderniss kann man leicht und erfolgreich begegnen, wenn man statt des Schwefelsäurehydrats saures schwefelsaures Natron anwendet. Ein Gemenge von 3 Theilen geschmolzenem Natronbisulphat und 1 Theil Braunstein in eine Glasretorte gebracht, schmilzt schon bei der gelinden Hitze einer Weingeistlampe leicht und vollständig zu einer Flüssigkeit, welche continuirlich reines Sauerstoffgas entwickelt. Das gebildete Doppelsalz von schwefelsaurem Natron und schwefelsaurem Manganoxydul bleibt bis zum letzten Augenblicke flüssig und erstarrt nach Wegnahme des Feuers, ohne dem Entwickelungsgefässe Schaden zu thun.

Da man bei diesem Verfahren ebenfalls das zweite Atom des im Braunstein enthaltenen Sauerstoffs vollständig ausbringt, saures schwefelsaures Natron aber ein überaus billiges Nebenproduct ist, so verdient genannte Methode ganz besonders die Beachtung des Technikers. Die Austreibung des Sauerstoffs würde sich im Grossen ohne Schwierigkeit in ähnlichen Gefässen ausführen lassen, wie man dieselben zur Destillation der Salpetersäure anwendet.

LXXVII.

Verfahren zur Reinigung von Graphit.

Von

Dr. Cl. Winkler.

Die Befreiung des natürlichen Graphits von seinen Nebenbestandtheilen lässt sich auf folgendem Wege vollständigst erreichen:

Man setzt den feingestossenen Graphit, je nach seiner Unreinheit mit 100 bis 200 p.C. eines Gemenges von gleichen Theilen Soda und Schwefel gemischt, einer mässigen Rothglühhitze aus, bis die blaue Schwefelflamme, welche anfangs unter dem Tiegeldeckel herausbrennt, verschwunden ist und einer kleinen von gelber Farbe Platz gemacht hat. Die schwach gesinterte Masse wird nach dem Erkalten mit Wasser aufgekocht und durch Decantiren ausgewaschen; den Rückstand behandelt man mit verdünnter Salzsäure, welche unter Schwefelwasserstoffentwickelung alles vorhandene Eisen auflöst. Hierbei geräth der Graphit in den Zustand sehr feiner Vertheilung und braucht lange Zeit zum Absitzen, indess kann man diesem Uebelstande durch Auswaschen mit Salmiaklösung völlig begegnen.

Der auf solche Weise erhaltene Graphit lässt beim Verbrennen nur noch einen geringen Rückstand von schneeweisser Kieselsäure; um auch diese zu entfernen, kocht man ihn mit wenig Natronlauge, wäscht abermals aus, trocknet und erhitzt das nun fertige Präparat im bedeckten Tiegel zum gelinden Glühen, wobei es dichteren Zustand annimmt.

Nach diesem Verfahren wurde aus dem ordinärsten Graphit ein Product erhalten, welches beim Verbrennen keine Spur von Asche hinterliess.

LXXVIII.

Ueber Indiumgewinnung.

Von

Dr. Cl. Winkler.

Die Methode, welche Böttger zur Gewinnung von Indium aus Flugstaub anwendete und in diesem Journal 98, 26 mitgetheilt hat, empfiehlt sich durch grosse Einfachheit und Bequemlichkeit in der Ausführung. Indessen scheint sie nicht auf alle indiumhaltigen Materialien mit demselben Erfolge anwendbar zu sein, wie ihn Böttger bei Verarbeitung des *zink*ischen Ofenrauchs von der Juliushütte bei Goslar erreichte.

Ich versuchte das in Rede stehende Verfahren zur Darstellung von Indium aus Zink anzuwenden:

20 Pfd. Freiberger Zink wurden in verdünnter Schwefelsäure gelöst und in die erhaltene Zinkvitriollauge Zinkplatten gestellt. Nach Verlauf von 24 Stunden, während welcher Zeit häufig umgerührt wurde, fand sich in der filtrirten Lösung noch viel Indium; dasselbe war auch nach drei Tagen noch der Fall und selbst nach zweiwöchentlichem Stehen war die Ausfällung des Indiums nicht vollständig, wenn auch zum grössten Theile erfolgt. Erhitzte man dagegen das Ganze zum Sieden, so fand sich nach Verlauf einer Stunde keine Spur von Indium mehr im Filtrat, wenn man eine Probe desselben mit Ammoniak bis zur Wiederauflösung des ausgeschiedenen Zinkoxyds versetzte und den verbliebenen geringen Niederschlag spectralanalytisch prüfte.

Das in der Flüssigkeit suspendirte schwarze Metallpulver, aus Indium, Cadmium, Blei, Kupfer, Arsen etc. bestehend, wurde, nach Böttger's Vorschrift, abfiltrirt und mit siedendem Wasser so lange ausgewaschen, bis Schwefelammonium keine Reaction mehr gab. Hierauf wurde es in eine Schale gespült und mit einer concentrirten Auflösung von Oxalsäure eine halbe Stunde lang gekocht. Nach dem Verdünnen wurde der Rückstand durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt; das Filtrat zeigte tiefgelbe Farbe und enthielt neben Indium auch fast alles vorhanden gewesene Eisen, sowie etwas Cadmium, Zink und Blei. Thallium war nicht nachzuweisen. Beim Erkalten begann die Lösung sich zu trüben und einen weissen, schleimigen Niederschlag abzusetzen, der das meiste Indium, jedoch ebenfalls durch genannte Metalle verunreinigt, enthielt; die darüber stehende Lösung gab mit Ammoniak einen gelben Niederschlag, der sich allmählich dicht und körnig zusammensetzte und sich fest an die Gefässwände anlegte. In ihm fand sich hauptsächlich Eisen, sowie ein weiterer Theil Indium vor.

Der nach der ersten Auskochung verbliebene Rückstand wurde nochmals mit heisser Oxalsäure behandelt, wobei nur noch sehr wenig Indium in Lösung ging. Hierauf wurde er, um ihn auf einem etwa noch immer darin verbliebenen In-

diumgehalt zu prüfen, mit Salpetersäure oxydirt, das Blei durch Verdampfen mit Schwefelsäure abgeschieden, der Rückstand in Wasser aufgenommen und die erhaltene Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt; es ergab sich dabei, dass ein Viertel bis ein Drittel des überhaupt vorhanden gewesenen Indiums dem lösenden Angriffe der Oxalsäure entgangen war.

Ich bringe diese Erfahrungen zur öffentlichen Mittheilung, ohne die Genauigkeit der Böttger'schen Angaben irgendwie anzweifeln zu wollen, zumal es allgemein bekannt ist, dass ein und derselbe Verarbeitungsweg auf Rohmaterialien von verschiedener Natur angewendet, auch zu ganz abweichenden Ergebnissen führen kann.

LXXIX.

Ueber Chromcyanverbindungen.

Durch Wechselzersetzung von *reinem* Cyankalium mit Chromalaun kann man nach A. Kaiser (Ann. d. Chem. u. Pharm. 3. Supplem. p. 163) je nach der Menge der beiden in Wechselwirkung tretenden Salze dreierlei Verbindungen darstellen, welche Chrom, Cyan und Kalium enthalten. Von diesen ist jedoch nur eine krystallisirbar und mit gut charakterisirten Eigenschaften versehen, während die beiden anderen gummiartige mit mannigfachen Zersetzungsproducten untermischte Substanzen sind.

Die krystallisirbare Verbindung, *Kaliumchromcyanid*, $3KCy,CrCy_3$, bildet sich beim Vermischen einer heissen Lösung von 6 Th. KCy mit 5 Th. Chromalaun; nach längerem Erhitzen unter Ersatz des verdampften Wassers wird zu der erkalteten Flüssigkeit Alkohol hinzugefügt und das Filtrat von dem dabei entstehenden Niederschlag eingedampft. Die resultirende Salzmasse reinigt man durch Umkrystallisiren bis reine hellgelbe Krystalle von der Form des rothen Blutlaugensalzes anschiessen. Diese haben die oben angegebene Zusammensetzung, lösen sich in 3,24 Th. Wasser von $+15^{0}$C., gar nicht in absolutem, aber beträchtlich in verdünntem Alkohol. Ihre wässerige Lösung zersetzt sich nicht, wird durch

lkalien und deren Carbonate nicht verändert, aber durch
luren unter Rothfärbung zersetzt.

Das bezeichnendste Verhalten ist das gegen Zinksalze,
odurch sehr leicht die Anwesenheit von Kaliumchromcyanid
tdeckt wird. Es entsteht nämlich ein gelblichweisser fein-
lveriger Niederschlag, der in verdünnten Säuren unlöslich
und durch concentrirte Säuren bald roth wird, wie die
rüber stehende Flüssigkeit.

Das Chromcyankalium fällt Lösungen des Kupfervitriols
llblau (anscheinend $3CuCy + \dot{C}rCy_3$) und der Niederschlag
ird bei 100° eigenthümlich roth. Eisenoxydulsalze fällt es
th feinpulverig ($3FeCy.\dot{C}rCy_3 + 20\dot{H}$) und der Niederschlag
ebt mit Natron ein schön carmoisinrothes Filtrat. Mangan-
lze werden weiss, Kobaltsalze fleischfarbig und Nickellö-
sungen blaugrün, in verdünnten Säuren unlöslich, gefällt.

Das entsprechende Bleisalz ist mit gelber Farbe löslich
nd zersetzt sich beim Abdampfen. Setzt man zu seiner Lö-
ng eine solche von Bleizucker und Ammoniak, so bilden
ch basische Salze, unter denen eines die Zusammensetzung
$PbCy + \dot{C}rCy_3 + \dot{P}b\dot{H}$ besitzt. Digerirt man dieses mit
ohlensaurem Ammoniak, so enthält das Filtrat eine Lösung
on $3NH_4Cy.\dot{C}rCy_3$, welches im Exsiccator anschiesst.

Chromcyansilber, $3AgCy.\dot{C}rCy_3$, ist intensiv gelb und
ocken unempfindlich gegen das Licht. Es wird durch Salz-
ure, Salpetersäure und Ammoniak weder gelöst noch zer-
tzt, nur Cyankalium löst es auf. Bei 100° färbt es sich
senroth, durch Königswasser wird es zerlegt.

Chromcyanwasserstoffsäure scheint zu existiren, aber der
f. vermochte sie nicht in reinem Zustande zu gewinnen und
brigens ist die Verbindung sehr leicht zersetzlich.

LXXX.

Ueber das Lycin, ein neues Alkaloid.

Aus dem bekannten Teufelszwirn (*Lycium barbarum*)
haben A. Husemann und Marmé (Ann. d. Chem. u. Pharm.

2. Supplem., p. 383) ein neues Alkaloid, das *Lycin*, dargestellt und theilen über dasselbe Weiteres im 3. Supplem. p. 245 mit.

Die Methode der Darstellung war anfangs diese: Fällung des wässerigen Decocts der Blätter oder (weniger gut) der Stengel mit Bleiessig, des Filtrats vom Niederschlag mit Schwefelsäure und Eindampfen des mit Soda neutralisirten Filtrats bis auf $^1/_3$ Vol. . Hierauf wurde die mit Schwefelsäure stark angesäuerte Lösung mit phosphormolybdänsaurem Natron gefällt, der Niederschlag mit Barytcarbonat eingetrocknet und mit siedendem Weingeist erschöpft. Später vertauschten die Vff. die Phosphormolybdänsäure mit Phosphorwolframsäure, sind jedoch neuerlich zu ersterer wieder zurückgekehrt, weil letztere oft ihre Wirkung versagte. Ferner benutzen sie jetzt statt des kohlensauren Baryt geschlämmte Kreide.

Der weingeistige Auszug, der neben dem Lycin noch viel harzige Materie enthält, wird zweckmässig erst noch einmal mittelst Bleiessigs gereinigt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt und dann erst unter Zusatz von Salzsäure eingedampft.

Das auskrystallisirende *salzsaure Lycin* reinigt man wie früher, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Weingeist. Dieses ist das bestcharakterisirte Salz der Base. Es bildet lange gerade rhombische Prismen, sehr leicht in Wasser, auch leicht in gewöhnlichem Weingeist löslich, aber nur wenig in absolutem Alkohol und fast gar nicht in Aether. Die Zusammensetzung ist $C_5H_{11}NO_2$,HCl.

Es bildet mit Platinchlorid und Goldchlorid schön krystallisirende Doppelsalze. Das Platinsalz, $C_5H_{11}NO_2$,HCl + $PtCl_2$, schiesst in orangegelben luftbeständigen Prismen an, das *Goldsalz*, $C_5H_{11}NO_2$,HCl + $AuCl_3$, in goldgelben Blättchen oder rhombischen Prismen. Beide sind leicht in Wasser, noch leichter in Weingeist und nur wenig in Aether löslich.

Das *Quecksilbersalz*, $C_5H_{11}NO_2$,HCl + HgCl, bildet dünne perlglänzende vierseitige Tafeln, die sehr leicht in Wasser und Weingeist, fast nicht in Aether sich lösen und nur durch Ueberschichten ihrer weingeistigen Lösung mit Aether zu erhalten sind.

Das *schwefelsaure Lycin*, $(C_5H_{11}NO_2)_2SH_2O_4$, krystallsirt s absolutem Alkohol in rhombischen Tafeln, die schnell rfliessen.

Auch die Verbindungen mit Salpetersäure, Chromsäure, sigsäure und Oxalsäure, so wie mit Pikrinsäure und Ferro-ankalium erhielten die Vff. krystallisirt.

Um reines Lycin darzustellen, wurden das Sulfat mit hlensaurem Baryt oder das Hydrochlorat mit Silbercarbonat rsetzt. Es krystallisirt aus wässeriger Lösung als strahlige eisse Masse von neutraler Reaction und scharfem Geschmack, e an der Luft schnell zerfliesst, aus absolutem Alkohol in einen Tafeln und Prismen. Das Lycin ist in Aether fast löslich, schmilzt bei 150° und verkohlt später. Kalilauge twickelt beim Kochen kein Ammoniak daraus und concen-irte Schwefel- und Salpetersäure lösen es farblos auf.

Es scheint nicht sehr giftig zu sein, denn erst 2 Gran, röschen unter die Haut applicirt, lähmten die Extremitäten, ber die Lähmung verschwand bald wieder.

Das Lycin ist isomer mit dem von v. Gorup in der auchspeicheldrüse des Ochsen gefundenen Butalanin und omolog mit dem Sarkosin, dem es auch in seinen Eigen-chaften sehr ähnlich ist.

LXXXI.

Addition des Wasserstoffs zu Acroleïn.

In einer früheren Abhandlung (s. dies. Journ. **89**, 177) vies Linnemann nach, dass Acroleïn bei Behandlung mit Natriumamalgam in Propylalkohol übergehe. Er beobachtete päter, dass häufig bei diesem Process nur harzartige Massen ntstehen und dass man bald vorwiegend Allylalkohol, bald Propylalkohol erhalte. Der Vf. versuchte daher die Addition les Wasserstoffs zu Acroleïn mittelst Zink und Salzsäure zu ewerkstelligen und erhielt dabei befriedigendere Resultate, welche ebenfalls erhärteten, dass sich dabei Allyl- und Propyl-lkohol, aber auch in grosser, vielleicht hauptsächlicher

Menge eine dritte, dem Pinakon analoge Substanz bilde (Ann. d. Chem. u. Pharm. 3. Supplem. p. 257).

Die Behandlung des Acroleïns mit Salzsäure und Zink erfordert viel Umsicht und besondere Maassregeln, welche der Vf. im Original speciell angegeben hat, widrigensfalls fast lauter andere Zersetzungsproducte resultiren. Man bringt das mit dem halben Volumen Aether und dem 4fachen Gewicht Salzsäure von 1,16 spec. Gew. vermischte Acroleïn successiv mit dem Zink in Berührung, so dass die entweichenden Gase einen aufrecht stehenden Kühler passiren müssen. Der Aether ist nothwendig zur Auflösung der bei der Wechselwirkung entstehenden dem Pinakon ähnlichen Substanz, welche sonst das Zink bald überkleiden und unwirksam machen würde.

Wenn die Operation beendet ist, ersetzt man den in Folge der Gasentwickelung meistens ganz oder fast ganz fortgerissenen Aether durch neuen und entfernt nach gehörigem Durchschütteln denselben von der wässerigen Chlorzinklösung; auch das Zink wäscht man nachher mit Aether.

Die wässerige Chlorzinklösung wird erst im Wasserbad von etwa gelöstem Aether befreit, dann rasch zum Kochen gebracht und $^1/_4$ davon abdestillirt. Das Destillat, mit kohlensaurem Kali entwässert, wird von Neuem destillirt und diese Operation so oft wiederholt, bis zuletzt eine brennbare Flüssigkeit sich ergiebt, die zwischen 82° und 95° übergeht. Diese besteht aus einem Gemenge von Propyl- und Allylalkohol, welche nur in folgender Art von einander getrennt werden können. Man verwandelt sie durch Destillation mit Jodwasserstoffsäure in die entsprechenden Jodüre, schüttelt deren weingeistige Lösung mit Quecksilber, wobei sich die Verbindung Quecksilberallyljodid ausscheidet und destillirt das alkoholische Filtrat, aus welchem das Jodpropyl übergeht.

Das *Quecksilberallyljodid*, $C_3H_5Hg_2J$, aus siedendem Weingeist umkrystallisirt, bildet silberglänzende Schüppchen, die bei 133—135° schmelzen, am Lichte sich gelb färben und sehr leicht durch Weingeist und Jod in Jodallyl übergeführt werden: $C_3H_5Hg_2J + 2J = C_3H_5J + 2HgJ$. Mit Wasserstoffsäuren liefert es Propylen, $C_3H_5J + HJ = C_3H_6 + 2HgJ$,

worauf die schon früher von Berthelot angegebene Methode der Darstellung des Propylengases beruht.

Das Jodallyl, C_3H_5J, auf die obige Weise dargestellt, hat nicht den unangenehmen Geruch des aus Glycerin und Jodphosphor gewonnenen. Es siedet unter 0,737^{mm} B. bei 101° bis 102° ohne Abscheidung von Jod, hat bei 14° ein spec. Gew. = 1,839, stimmt aber sonst in allen Eigenschaften mit Berthelot's Jodallyl überein, welches nur durch ein wenig Isopropyljodür verunreinigt gewesen sein mag.

Der nach früherer Weise (s. pag. 350) aus Acroleïn dargestellte Propylalkohol ist identisch mit dem aus Aceton darstellbaren Isopropylalkohol. Das Jodür desselben begann bei 72° zu sieden und ging bis 93° völlig über. Das bei 89—90° Aufgefangene hatte bei 15° spec. Gew. = 1,69 und die Zusammensetzung C_3H_7J. Das aus dem Glycerin dargestellte rohe Jodallyl gab etwas Isopropyljodür ab, welches bei 89 bis 90° kochte und bei 15° das spec. Gew. 1,710 hatte. Die Anwesenheit des Isopropyljodürs im Jodallyl ist erklärlich, weil letzteres durch Jodwasserstoff leicht in ersteres übergeht und bei der Einwirkung des Jodphosphors auf Glycerin leicht Jodwasserstoff frei wird.

Die Angabe Woeikoff's, dass Jodallyl in Berührung mit Eisen in eine isomere Modification übergeht, ist nicht ganz richtig. Es wird vielmehr ein Theil des Jodürs durch das Eisen in Allyl zersetzt, welches sich dem unzersetzten Jodallyl beimischt und dessen Siedepunkt erniedrigt.

Die oben erwähnte in Aether gelöste Substanz, welche bei der Einwirkung des Zinks auf Acroleïn entsteht, ist noch durch schwefel- und chlorhaltige Zersetzungsproducte verunreinigt und wird zur Entfernung dieser einer wiederholten Destillation unterworfen, indem man schliesslich das Destillat über Kalihydrat destillirt. Es geht hierbei zwischen 100° und 200° eine farblose in Wasser unlösliche Flüssigkeit über, die ähnlich wie Allylalkohol riecht und russend brennt. Aus ihr lässt sich ein wenig Allylalkohol durch vorsichtige Destillation abscheiden und dann geht bei 160—180° die Hauptmenge derselben über. Die Fractionen zwischen 160—170° und 170—180° nähern sich der Formel $C_6H_{10}O_2$, sie riechen

campherähnlich, bräunen sich an der Luft, lösen sich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser und haben das spec. Gew. 0,99 bei 17°. Diese Substanz entsteht auf analoge Art aus dem Acroleïn $2C_3H_4O + H_2 = C_6H_{10}O$, wie das Pinakon aus Aceton und das Benzpinakon aus dem Benzophenon. Man könnte sie desshalb Acropinakon nennen. Ob sie sich jedoch in ihrem Verhalten gegen Brom, Natriumamalgam etc. analog verhält, hat der Vf. noch nicht erforscht.

In den obigen Versuchen wurde von dem angewandten Acroleïn kaum $^1/_{10}$ in Form der neuen Zersetzungsproducte gewonnen. Ein Antheil geht durch die heftige Wasserstoffentwickelung verloren und ein anderer ganz unbekannter Theil bleibt in dem Chlorzink und lässt sich nicht daraus abscheiden.

LXXXII.

Einige Abkömmlinge des Indigblaus.

Es kommt bisweilen vor, dass die nach Fritzsche's Methode bereitete Lösung des Indigos in Alkohol, Traubenzucker und Alkali beim Schütteln mit Luft kein Indigblau liefert, sondern eine braune Flüssigkeit. Diese Beobachtung in Verein mit einer ähnlichen den Färbern bekannten Thatsache, dass eine nicht gehörig vorsichtig geleitete Gährung der Waidküpe durch Fäulniss der organischen Stoffe einen Verlust des Indigblaus nach sich zieht, veranlasste Dr. Schunck (Phil. Mag. [4] **30**, No. 203, p. 293) zu Versuchen über die Ursache und das Wesen dieser Art der Zerstörung des sonst so beständigen Indigblaus. Das Resultat dieser Versuche, welche mit reinem Indigblau veranstaltet wurden, war folgendes.

Wenn die Lösung des Farbstoffs mit Traubenzucker, Aetznatron und Wasser statt mit Alkohol bewerkstelligt wird, oder wenn Alkohol und Zinnchlorür und kein Traubenzucker angewendet werden, so erscheint beim Schütteln der Lösung mit Luft das Indigblau stets wieder. Also war es nur die vereinigte Wirkung des Traubenzuckers und Alkohols, welche

lie schädliche Wirkung ausübte. Es entstand nun die Frage, ob nicht Zersetzungsproducte dieser beiden Körper durch das anwesende Alkali es seien, die eine Wiederbildung des Indigblaus verhüteten und in der That sah der Vf. diese Vermuthung bestätigt, als er die bekannten Producte dieser Art, nämlich Essigsäure und Ameisensäure in den Kreis seiner Versuche hineinzog.

Wurde reines Indigblau mit Weingeist, ein wenig Natronhydrat und essigsaurem Natron einige Stunden lang gekocht, so verschwand das anfangs sich ausscheidende Indigblau allmählich in der schliesslich dunkelbraunen Lösung und kam, mit Luft geschüttelt, nicht wieder zum Vorschein. Ganz Gleiches geschah, wenn das essigsaure mit ameisensaurem Natron vertauscht wurde. Die dabei entstehenden Producte hat der Vf. aus der braunen Lösung durch Sättigung mit Schwefelsäure und Verdampfen allmählich zur Abscheidung gebracht und dabei braune amorphe Massen gewonnen, welche er durch verschiedene Lösungsmittel in homogene Theile zu trennen versuchte. Trotz des wenig verheissenden Aussehens, trotz der Sicherheit, dass ihnen auch die Zersetzungsproducte des Weingeists durch Kali in grösserer oder geringerer Menge beigemischt sein mussten, hat der Vf. doch neben der wohlcharakterisirten Anthranilsäure fünf verschiedene Producte beschrieben, die er mit A, B, C, D, E bezeichnet. In Bezug auf die Trennungsweise verweisen wir auf das Original, welches Jedem die Bedenken über Homogenität derselben zur Genüge aufdrängen wird. In Bezug auf die Eigenschaften und die Entstehungsweise geben wir des Vf.'s Beschreibung kurz wieder und fügen nur hinzu, dass da, wo manchmal 2 Analysen derselben Substanz gemacht wurden, sich erhebliche Unterschiede in der Zusammensetzung herausstellten. Alle sind amorph.

A ist brüchig, braungelbes Harz, in dünnen Schichten durchsichtig. Bei 100° C. weich und halbflüssig, brennt mit heller Flamme ohne Asche zu hinterlassen. Unlöslich in alkalischen Flüssigkeiten, giebt es mit schmelzendem Natronhydrat alkalische Dämpfe. Zusammensetzung: $C_{62}H_{39}NO_8$ oder $C_{80}H_{44}N_2O_{10}$. *Entstehungsweise:*

$$\underbrace{C_{16}H_5NO_2}_{\text{Indigblau}} + \underbrace{8(C_4H_6O_2)}_{\text{Alkohol}} + 3(C_4H_4O_4) + 2\dot{C} - 26\dot{H} = C_{62}H_{39}NO_{18}.$$

Oder für die zweite Formel

$$C_{80}H_{44}N_2O_{10} = 2C_{16}H_5NO_2 + 9(C_4H_6O_2) + 2(C_4H_4O_4) + 4\dot{C} - 28\dot{H}.$$

Die Mitwirkung der frei gewordenen Kohlensäure bringt der Vf. in Beziehung zu der Anthranilsäure, obwohl sonst das Indigblau erst durch ganz concentrirtes Alkali in Anthranilsäure zu zerfallen pflegt. Es lohnt wohl nicht grosse theoretische Speculationen über die Entstehung dieser vielleicht interessanten, aber in ihrer Reinheit nicht verbürgten Stoffe anzustellen.

B gleicht ganz A und unterscheidet sich von ihm nur durch seine leichte Löslichkeit in ätzenden und kohlensauren Alkalien. Er giebt wie A mit Salpetersäure gelbe Nadeln. Zusammensetzung $C_{52}H_{35}NO_8$ oder $C_{40}H_{23}NO_8$. Entstehung:

$$C_{52}H_{35}NO_8 = C_{16}H_5NO_2 + 6(C_4H_6O_2) + 3(C_4H_4O_4) - 18\dot{H}.$$

Oder

$$C_{40}H_{23}NO_8 = C_{16}H_5NO_2 + 3(C_4H_6O_2) + 3(C_4H_4O_4) - 12\dot{H}.$$

Der entsprechende Körper aus den Versuchen mit Ameisensäure von ganz gleichen Eigenschaften mit B hat die Zusammensetzung $C_{48}H_{29}NO_{10}$.

C. Braunes Pulver, löslich in alkoholischer Natronlauge, wenig in Alkohol und gar nicht in wässerigen Alkalien. Zusammensetzung $C_{28}H_{11}NO_4$. Entstehung:

$$C_{28}H_{11}NO_4 = C_{16}H_5NO_2 + C_4H_6O_2 + 2(C_4H_4O_4) - 8\dot{H}.$$

D gleicht C und unterscheidet sich durch seine Löslichkeit in kaustischen und kohlensauren Alkalien. Zusammensetzung $C_{56}H_{24}N_2O_{10} = 2C_{28}H_{11}NO_4 - 2\dot{H}$.

E. Röthlich braunes Pulver, gleicht C und D und unterscheidet sich von diesem durch seine Löslichkeit in essigsaurem Natron. Zusammensetzung $C_{28}H_{11}NO_6 = C + O_2$.

Auch hier giebt es ein entsprechendes Product aus den Versuchen mit Ameisensäure, welches die Zusammensetzung $C_{26}H_{13}NO_8$ besitzt.

LXXXIII.

Ueber das Resorcin.

Von

G. Malin.

d. Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Jan. 1866.)

De Luynes, der in letzter Zeit eine werthvolle Unter-hung über das Orcin veröffentlicht hat*), lässt es am lusse derselben unentschieden, ob die Oxyphensäure oder Resorcin das wahre Homologe desselben sei. Für die mologie des Resorcins mit dem Orcin hatten sich Hlasi-tz und Barth gleich nach der Entdeckung dieses Körpers gesprochen, und ich habe auf Veranlassung des Ersteren itere Beweise für diese Ansicht gesammelt, indem ich ver-hte, ob das Resorcin wirklich so genau das chemische rhalten des Orcins nachahmt, als es von einem homologen rper erwartet werden kann.

Das ist in der That der Fall, und die zu beschreibenden rbindungen mögen als Beweise hiefür dienen.

Ueber die Krystallform des Resorcins hatte Herr Prof. euss die Güte Einiges mitzutheilen.

Leider waren die Krystalle, wenn auch voluminös, doch cht so gut ausgebildet, als es wünschenswerth gewesen wäre.

Das Krystallsystem dürfte triklinisch sein, und nach Dr. hrauf's Messungen, die nur sehr approximativ vorgenom-en werden konnten, betragen die Winkel der Pinakoid-lächen, und zwar:

$$a(100) : b(010) = 85 = 70^0$$
$$a(100) : b(001) = 70^0 \text{ beiläufig.}$$

Die beobachteten Flächen wären nach dieser Voraus-tzung etwa:

$$100 = \infty \breve{P} \infty$$
$$010 = \infty \bar{P} \infty$$
$$001 = 0\ P$$
$$110 = \infty' P$$
$$210 = \infty \bar{P} 2$$
$$120 = \infty' \breve{P} 2$$
$$\bar{1}\bar{1}\bar{1} = 1\ P$$

*) Dies. *Journ.* **92**, 249; **97**, 187 und **98**, 111.

Schwefelsaures Chinin-Resorcin. Die Verbindbarkeit mit dem Chinin theilt das Resorcin mit dem Orcin und Phloroglucin. Die Verbindungen sind sämmtlich krystallinisch, und das Orcinchinin erscheint nur dann amorph, wenn die Lösungen, aus denen es dargestellt wird, sehr concentrirt sind. Die Analyse dieses Körpers ist bereits mitgetheilt*). Das in derselben Weise durch Vermischen der Lösungen von Resorcin und schwefelsaurem Chinin (2:5) nach Zugabe einiger Tropfen Schwefelsäure zu der letzteren dargestellte schwefelsaure Chinin-Resorcin war in kleinen Nadeln krystallisirt, die mit kaltem Wasser abgespült, und aus heissem umkrystallisirt werden konnten. Die Analyse ergab:

0,3322 Grm. lufttrockne Substanz verloren bei 120° 0,0165 Grm. Wasser.

0,313 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,693 Grm. Kohlensäure und 0,170 Grm. Wasser.

0,362 Grm. getrocknete Substanz gaben 0,1607 Grm. schwefelsauren Baryt.

$$\left.\begin{matrix} C_{20}H_{24}N_2O_2 \\ C_6H_6O_2 \end{matrix}\right\} SO_3$$

		Gef.
C	60,7	60,4
H	5,8	6,0
SO_3	15,5	15,2

	Ber.	Gef.
$C_{26}H_{30}N_2O_4 . SO_3$	—	—
$1\frac{1}{2}H_2O$	4,9	4,9

Acetyl-Resorcin. Chloracetyl wirkt auf Resorcin schon in der Kälte ein, und löst es unter einer starken Salzsäure-Entwickelung zu einer öligen Flüssigkeit. Die Materialien befanden sich in einer Röhre, und die Reaction wurde bei 100° zu Ende geführt. Hierauf wurde das Ganze in einer Schale auf dem Wasserbade erhitzt, und da es sich nicht krystallisationsfähig zeigte, durch Destillation gereinigt.

Die mittlere Partie des Destillats wurde analysirt. Sie war ein farb- und geruchloses, in Wasser unlösliches Oel, von

*) Sitzungsber. d. kais. Akad. in Wien 52, 85.
Es ergab sich für ihn die Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_{20}H_{24}N_2O_2 \\ C_7H_8O_2 \end{matrix}\right\} SO_3 . 2H_2O .$$

brennend bitterem, hintennach süsslichen Geschmack. Die Analysen führten zur Formel des zweifach-acetylirten Resorcins:

0,2348 Grm. Substanz gaben 0,531 Grm. Kohlensäure und 0,111 Grm. Wasser.

0,1859 Grm. Substanz gaben 0,423 Grm. Kohlensäure und 0,093 Grm. Wasser.

	$(C_2H_3O)_2$ / $C_6H_4O_2$		Gef.
C	61,9	61,6	62,0
H	5,2	5,3	5,5

Benzoyl-Resorcin. Auch das Benzoylchlorid greift das Resorcin schon in der Kälte an. Beim gelinden Erwärmen löst sich Alles zu einer dicklichen Masse von rother Farbe. Nach dem Verjagen des überschüssigen Chlorids auf dem Wasserbade hinterbleibt ein zäher Rückstand, der, in heissem Weingeist gelöst, schnell Krystalle der Verbindung fallen lässt. Wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt erscheinen sie als weisse, glänzende talkartige Schüppchen, die der Analyse zu Folge eine, der vorigen Verbindung entsprechende Constitution haben.

0,336 Grm. Substanz gaben 0,929 Grm. Kohlensäure und 0,139 Grm. Wasser.

	$(C_7H_5O)_2$ / $C_6H_4O_2$	Gef.
C	75,5	75,4
H	4,4	4,6

Aus den Mutterlaugen dieser leicht krystallisirenden Verbindung wurden noch andere, blättchenartige Krystalle erhalten, die leichter löslich waren, und Monobenzoyl-Resorcin zu sein schienen. Sie waren, wie auch die vorige Verbindung, unlöslich in Wasser.

0,3001 Grm. Substanz gaben 0,802 Grm. Kohlensäure und 0,121 Grm. Wasser.

	$C_6\left(\begin{matrix}C_7H_5O\\H_5\end{matrix}\right)O_2$	Gef.
C	72,9	72,9
H	4,7	4,7

Resorcin und Succinylchlorür. Das Chlorür der Bernsteinsäure wirkt in der Wärme auf Resorcin gleichfalls energisch ein. Es bildet sich unter Salzsäureentwickelung ein rothbraunes, bis zum Undurchsichtigen gefärbtes dickliches Oel, aus welchem jedoch kein krystallisirtes Product isolirt werden konnte. Alkohol löste das Ganze mit dunkelrothbrauner Farbe, und Wasser fällte diese Lösung harzig. Dieses Harz ist ausgezeichnet durch den höchst intensiven grünen Dichroismus, den es in alkalischer Lösung selbst in kleinster Menge zeigt.

Die Gegenwart von etwas Phosphorchlorür kann die Wirkung des Succinylchlorürs auf das Resorcin ganz hintanhalten. Man bekommt zwar eine Lösung, allein diese ist ungefärbt, und Aether, mit dem man sie schüttelt, entzieht ihr fast die ganze Menge des angewandten Resorcins im unveränderten Zustande.

Resorcin und Phosphorsuperchlorid. Beim Zusammenschmelzen äquivalenter Gewichtsmengen von Resorcin und Phosphorsuperchlorid entwickeln sich viele weisse, uncondensirbare Dämpfe, es destillirt etwas Phosphoroxyd ab, und es hinterbleibt eine braune, aufgeblähte, halbverkohlte Masse.

Resorcin-Ammoniak. Ganz in derselben Weise, wie nach de Luynes aus einer ätherischen mit Ammoniak behandelten Lösung des Orcins eine krystallisirte Ammoniakverbindung erhalten wird, bildet sich eine solche auch aus dem Resorcin. Leitet man in eine nicht zu verdünnte Lösung von Resorcin in wasserfreiem Aether trockenes Ammoniakgas, so trübt sich zuerst die Flüssigkeit, weiterhin scheiden sich ölige Tropfen aus, und bald darauf erstarren diese, und es bildet sich eine reichliche Krystallisation der Verbindung, die farblos ist.

(Um den Ammoniakgehalt zu bestimmen, wurden die, schnell aus der Flüssigkeit in eine Röhre gebrachten Krystalle durch einen Strom trocknen Ammoniakgases von Aether befreit, dann gewogen, durch Kochen mit Aetzlauge das Ammoniak entwickelt, in Salzsäure geleitet, und darin mit Platinchlorid in gewöhnlicher Weise bestimmt.)

0,494 Grm. Substanz gaben 0,374 Grm. Platin.

$\overbrace{C_6H_6O_2.NH_3}$		Gef.
NH_3	11,1	10,8

Das Resorcin-Ammoniak ist, an die Luft gebracht, sehr der Zersetzung unterworfen. Die Krystalle zerfliessen, und färben sich grün, später indigblau.

Hierbei bildet sich ein, dem Orceïn anologes Product, welches, wenn man eine solche Lösung der Krystalle mit etwas überschüssigem Ammoniak und einer Sodalösung mehrere Tage lang an einem warmen Orte in einem nur lose verschlossenen Kolben stehen lässt, durch Fällung mit Salzsäure in Form dunkler, rothbrauner Flocken, die getrocknet einen metallischen Glanz besitzen, erhalten werden kann. Säuren und Alkalien gegenüber zeigte es die Farbenerscheinungen des Lakmus-Farbstoffs.

Resorcin und Schwefelsäure. Eine, mit Orcin noch nicht dargestellte Verbindung des Resorcins mit Schwefelsäure entsteht sehr leicht, wenn man Resorcin etwa im vierfachen seines Gewichts englischer Schwefelsäure in einer Schale durch Erwärmen löst.

So wie die etwas gefärbte Flüssigkeit wieder auskühlt, erstarrt sie zu einem Brei zerfliesslicher Krystalle, die von dem Ueberschuss der Schwefelsäure nicht anders befreit werden konnten, als indem man das Ganze auf ein sorgfältig gereinigtes und abgeriebenes Backsteinstück brachte, und unter der Luftpumpe die Säure einsaugen liess.

Die Verbindung reagirt und schmeckt sehr sauer, ist äusserst hygroskopisch, und wird in sehr grosser Verdünnung noch von Eisenchlorid blutroth gefärbt. Basen zersetzen sie schnell, und Salze waren aus diesem Grunde nicht rein zu erhalten.

Die Analyse, von der, bei der Unmöglichkeit, die Substanz auf gewöhnliche Weise zu reinigen, nur annähernde Zahlen erwartet werden konnten, wies das ungewöhnliche Verhältniss von 1 Mol. Resorcin zu 4 Mol. Schwefelsäure nach.

0,640 Grm. Substanz gaben 0,351 Grm. Kohlensäure und 0,181 Grm. Wasser.

0,5417 Grm. Substanz gaben 1,0242 Grm. schwefelsauren Baryt.

	$C_6H_6O_2$ + $4SH_2O_4$	Ger.
C	14,3	14,9
H	2,8	3,1
SO_3	63,7	64,9

Resorcin und Salpetersäure. Resorcin unter einer Glocke den Dämpfen starker Salpetersäure ausgesetzt, zergeht allmählich zu einer dunkelrothbraunen harzigen Masse. Diese ist in Wasser theilweise mit derselben Farbe löslich, desgleichen in Alkohol und Aether.

Ammoniakdämpfe färben eine auf einer Porcellanschale durch Verdampfen der ätherischen Lösung erzeugte dünne Schicht der Substanz violettbraun.

In Krystallen war der Körper (wahrscheinlich ein nitrirtes Oxydationsproduct), der auf die von de Luynes beschriebene Weise gebildet war, nicht zu erhalten.

Erfolglos blieben die Versuche durch trockene Destillation mit Kalk, durch Schmelzen mit Kali, durch Natriumamalgam, durch unterchlorige Säure und durch Jodwasserstoff Zersetzungsproducte aus dem Resorcin zu erhalten, die zur Beurtheilung seiner Constitution Anhaltspunkte hätten geben können.

Zum Schluss seien nur noch des Vergleichs wegen die erhaltenen Verbindungen mit denen des Orcins zusammengestellt:

$C_6H_6O_2$
Resorcin

$C_{10}H_{24}N_2O_2 + C_6H_6O_2$ } $SO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$
Schwefelsaures Chinin-Resorcin

$C_6\left(\begin{matrix}2(C_2H_3O)\\H_4\end{matrix}\right)O_2$
Acetylresorcin

$C_7H_8O_2$
Orcin

$C_{10}H_{24}N_2O_2 + C_7H_8O_2$ } $SO_3 + 2H_2O$
Schwefelsaures Chinin-Orcin

$C_7\left(\begin{matrix}2(C_2H_3O)\\H_6\end{matrix}\right)O_2$
Acetylorcin

$C_7\left(\begin{matrix}2(C_4H_7O)\\H_6\end{matrix}\right)O_2$
Butyrylorcin

$\underbrace{C_6\left(\begin{matrix}2(C_7H_5O)\\H_4\end{matrix}\right)O_2}_{\text{Benzoylresorcine}}$ $\underbrace{C_6\left(\begin{matrix}(C_7H_5O)\\H_5\end{matrix}\right)O_2}_{\text{Benzoylresorcine}}$ $\underbrace{C_7\left(\begin{matrix}2(C_7H_5O)\\H_6\end{matrix}\right)O_2}_{\text{Benzoylorcin}}$

$\underbrace{C_6\left(\begin{matrix}H_3\\Br_3\end{matrix}\right)O_2}_{\text{Tribromresorcin}}$ $\underbrace{C_7\left(\begin{matrix}H_5\\Br_3\end{matrix}\right)O_2}_{\text{Tribromorcin}}$

$\underbrace{C_6\left(\begin{matrix}H_3\\Cl_3\end{matrix}\right)O_2}_{\text{Trichlorresorcin}}$ $\underbrace{C_7\left(\begin{matrix}H_5\\Cl_3\end{matrix}\right)O_2}_{\text{Trichlororcin}}$

$\underbrace{C_6H_6O_2.NH_3}_{\text{Resorcinammoniak}}$ $\underbrace{C_7H_8O_2.NH_3}_{\text{Orcinammoniak}}$

$\underbrace{\begin{matrix}C_6H_6O_2\\4SH_2O_4\end{matrix}}_{\text{Resorcinschwefelsäure}}$

De Luynes und G. Esperendieu beschäftigen sich egenwärtig nach einer Mittheilung in den *Comptes rendus* lies. Journ. **97**, 255) mit der Untersuchung der Pyrogallusiure, und sie führen an, dass dieselbe mit Ammoniak, Chinin nd Chloracetyl Producte giebt, ähnlich denen des Orcins.

Bezüglich der letzteren möge zu bemerken erlaubt sein, ass die Acetyl- und Benzoylpyrogallussäure schon im Jahre 858 im hiesigen Laboratorium von Nachbaur dargestellt nd analysirt worden ist (Ann. d. Chem. **107**, 244).

LXXXIV.

Ueber die Einwirkung des Zinkäthyls auf Schwefelkohlenstoff.

Von

A. Graf Grabowski.

A. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Jan. 1866.)

In Kolbe's Werk: „das chemische Laboratorium in arburg“*) findet sich eine Notiz, dass Frankland durch ehandlung von Schwefelkohlenstoff mit Zinkäthyl eine Reihe

*) Braunschweig bei Vieweg. 1865.

kohlenstoffreicher Schwefelverbindungen erhalten hat, welche alle Eigenschaften der Mercaptane besitzen und deren Zusammensetzung durch die Formeln:

$$C_2\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}S_2 \quad \text{und} \quad C_2\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}S_2$$

auszudrücken seien.

Die Beobachtung von der eigenthümlichen Einwirkung des Zinkäthyls auf Schwefelkohlenstoff hatte inzwischen auch Herr Prof. Hlasiwetz schon im Winter 1863 gemacht und mich aufgefordert, das dabei entstehende Product zu untersuchen.

In seinem im Mai 1864 in der Wiener k. Akademie gehaltenen Vortrage ist denn auch der hierauf bezüglichen Versuche gedacht*), deren bisher gewonnene Resultate ich hier mittheile und die nur darum nicht weiter ausgedehnt wurden, weil Frankland's Untersuchung den Gegenstand möglicherweise schon erledigt haben konnte.

Man erkennt an der Farbenveränderung des Gemisches von Schwefelkohlenstoff und Zinkäthyl, dass diese beiden Verbindungen sofort auf einander reagiren.

Die Flüssigkeit wird durch alle Nüancen des Rothbraun hindurch zuletzt ganz undurchsichtig; bald fängt sie an sich zu erwärmen und, überlässt man sie sich selbst, so stellt sich nun eine äusserst heftige Reaction ein, die von einem Kochen und einer Gasentwickelung begleitet ist und damit endigt, dass eine harzartig aussehende, zerreibliche Masse von widerlichem Knoblauchgeruch sich bildet.

Man kann diese Reaction sehr mässigen, wenn man eine ätherische Lösung des Zinkäthyls anwendet; sie vollendet sich dann sogar erst, wenn man zuletzt das Gemisch erwärmt. Allein sie kann bei gehöriger Vorsicht auch ohne Aetherzusatz so geleitet werden, dass man ohne Gefahr von Verlust des Productes sicher sein kann.

Man bringt in eine mit Kohlensäure gefüllte, etwa 1 Meter

*) Almanach der Akademie. 1865. S. 276.

lange, 15 Mm. weite, unten geschlossene Glasröhre zuerst das Zinkäthyl (25—30 Grm.) und lässt, während man mit Eis abkühlt, fast das doppelte Volumen an Schwefelkohlenstoff nachfliessen.

Diess ist mehr als das Verhältniss gleicher Molekulargewichte verlangt und es soll durch diesen Ueberschuss nur vermieden sein, dass etwas Zinkäthyl unverbunden bleibt. Die Röhre wird hierauf mit einem Korke lose verschlossen.

Die braun gewordene Flüssigkeit geräth bald in ein gelindes Sieden, weiterhin in ein wallendes Kochen, welches man durch äusseres Abkühlen zu mässigen suchen muss.

Ist die erste heftige Reaction vorüber, so lässt man die Röhre die Lufttemperatur annehmen, und hört auch bei dieser die Erscheinung, von welcher sie begleitet ist, auf, so erwärmt man das Gemisch durch warmes Wasser auf 50—60°.

Nachdem es bei dieser Temperatur eine Zeit lang erhalten worden ist, kann die Röhre zugeschmolzen und zur Vollendung der Einwirkung in ein Bad mit siedendem Wasser gebracht werden.

Meist schon nach einer Stunde findet man, dass der Röhreninhalt grösstentheils fest geworden ist und nur der überschüssig hinzugebrachte Schwefelkohlenstoff ihn noch durchnässt.

Die abgekühlte Röhre wird dann vor der Lampe geöffnet. Es tritt ein Gas aus, welches brennbar ist und ausser etwas Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und atmosphärischer Luft, Schwefelkohlenstoffdampf und Elaylgas enthält, welches letztere seine Entstehung vielleicht nur einer Spur Feuchtigkeit verdankt.

Man stellt die oben abgesprengte Röhre neuerdings in das Wasserbad und verjagt den Schwefelkohlenstoff.

Nunmehr lässt sich die feste, braune, glänzend bröckliche Masse, welche sich gebildet hat, herausschütten und wägen.

Bei zwei Versuchen liess das Gewicht derselben schliessen, dass die Reaction nach der Gleichung:

$$CS_2 + (C_2H_5)_2Zn = C_5H_{10}S_2Zn$$

statt hatte.

Der Verlust betrug ungefähr 2 p.C.

Die Zusammensetzung dieser Zinkverbindung schien diese Deutung des Vorganges gleichfalls zu bestätigen, wenn man zugiebt, dass die Zahlen nur annähernd sein können, da es nicht möglich ist die Verbindung durch Lösungsmittel zu reinigen oder in eine krystallisirte Form zu bringen.

0,528 Grm. Substanz gaben 0,5351 Grm. Kohlensäure und 0,219 Grm. Wasser.

0,5281 Grm. Substanz gaben 1,2001 Grm. schwefelsauren Baryt *).

0,5135 Grm. Substanz gaben 0,2211 Grm. Zinkoxyd.

$\underbrace{C_5H_{10}S_2Zn}$

	Ber.	Gef.
C	30,1	27,6
H	5,0	4,6
S	32,2	31,2
Zn	32,7	34,6

Die Analysen einer Verbindung von dritter und vierter Bereitung gaben jedoch von denen der vorigen sehr abweichende Zahlen:

C	20,7	20,0	19,9
H	4,1	4,1	3,8
S	25,8	27,9	25,9
Zn	41,7	42,2	—

die aber wohl durch eine der Bereitung nach nicht zu umgehende Beimischung von Zinkoxyd erklärt werden können.

Diese Zinkverbindungen sind unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Wasser, Alkohol und Aether; sie lösen sich kaum in Kalilauge und Ammoniak und werden von Säuren unter Schwefelwasserstoffentwickelung zersetzt.

Bei der trockenen Destillation erhält man ein flüchtiges, im rohen Zustande stark gefärbtes, penetrant nach Knoblauch riechendes Oel, während ein durch Kohle geschwärzter Rückstand von Schwefelzink in der Retorte bleibt.

*) Die Schwefelbestimmungen wurden durch Glühen mit einem Gemisch von 8 Th. kohlensaurem Natron und 1 Th. chlorsaurem Kali ausgeführt. Die sonst so treffliche Carius'sche Methode gab, trotzdem genau die gegebene Vorschrift (Ann. d. Chem. 116, 14) befolgt wurde, um mehrere Procente geringere Zahlen.

Mit Salzsäure zersetzt scheidet sich ein Oel von dem-ben Geruch aus, welches, so wie das vorige, weiter unter-ht wurde.

Die Zersetzung mit Salzsäure muss durch Wärme unter-tzt werden; sie ist auch dann noch wegen des Zusammen-lens der erweichten Verbindung schwierig vollständig zu werkstelligen. Das abgeschiedene, gelb gefärbte Oel wurde erst mit Wasser gewaschen, dann mit Chlorcalcium ge-ocknet und rectificirt.

Die ersten Partien des beim Rectificiren Uebergehenden nd farblos, die späteren gelblich, die letzten ganz goldgelb färbt.

Ganz eben so verhält sich das durch trockene Destillation gewonnene Oel.

Der unbeständige Siedepunkt, der von 80—180° stieg, wie die Analysen verschiedener Fractionen des Destillats igten, dass man es hier mit einem Gemenge zu thun hat, ssen Hauptbestandtheil jedoch die Verbindung $C_5H_{10}S$ ist, elche vornehmlich in der zwischen 130—180° abdestillirenn Partie gefunden wurde.

I. 0,4038 Grm. Substanz gaben 0,8661 Grm. Kohlensäure und 0,3634 Grm. Wasser.

II. 0,3886 Grm. Substanz gaben 0,8363 Grm. Kohlensäure und 0,3532 Grm. Wasser.

III. 0,3902 Grm. Substanz gaben 0,8241 Grm. Kohlensäure und 0,3442 Grm. Wasser.

IV. 0,3832 Grm. Substanz gaben 0,8079 Grm. Kohlensäure und 0,3518 Grm. Wasser.

V. 0,3872 Grm. Substanz gaben 0,8974 Grm. schwefelsauren Baryt.

VI. 0,305 Grm. Substanz gaben 0,7134 Grm. schwefelsauren Baryt.

	$C_5H_{10}S$	Gef.			
	Ber.	I.	II.	III.	IV.
C	58,8	58,5	58,7	57,6	57,5
H	9,8	10,0	10,1	9,8	10,2
S	*31,4*	*31,8*	*32,1*	—	—

I und II waren durch Zersetzung der Zinkverbindung mit Salzsäure, III und IV durch trockene Destillation derselben erhalten.

Die Dampfdichte von I und II, nach Dumas bestimmt, ergab sich zu 3,17, für III und IV zu 3,24; berechnet ist 3,53.

Die Partien von niedrigerem Siedepunkt gaben kleinere Gehalte von Kohlenstoff und Wasserstoff und einen höheren Betrag an Schwefel.

Ich muss es dahingestellt sein lassen, ob diese Differenzen von einer Beimischung der Verbindung C_3H_8S herrühren, welche sich nach den Notizen von Kolbe und Frankland's Untersuchung gleichzeitig bilden soll, die durch Destillation zu isoliren mir übrigens nicht gelang.

Einfacher scheint es mir für die niedrigeren Zahlen, die ich gefunden habe, anzunehmen, die analysirten Partien enthielten noch Schwefelwasserstoff aufgelöst und es wären etwa folgende Gemische gewesen:

$4(C_5H_{10}S) + H_2S$			$2(C_5H_{10}S) + H_2S$		
	Ber.	Gef.		Ber.	Gef.
C	54,3	55,6	C	50,4	50,9 51,0
H	9,5	9,3	H	9,2	9,7 9,9
S	36,2	34,5	S	40,4	41,1 40,5

Für die Formel $C_5H_{10}S$ sprechen ferner zwei krystallisirte Verbindungen, die aus dem gereinigten Oel erhalten wurden.

Quecksilberverbindung. Sie wurde durch Vermischen warmer alkoholischer Lösungen von Quecksilberchlorid und Oel erhalten. Es fiel ein weisser, flockiger Niederschlag, und die davon schnell abfiltrirte Flüssigkeit gab, in einer Schale auf dem Wasserbade erwärmt, eine Ausscheidung schön irisirender Blättchen, die mit kaltem Alkohol gewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet wurden.

Sie sind dann von silberartigem Glanz und schwachem Lauchgeruch.

I. 0,373 Grm. Substanz gaben 0,1245 Grm. Kohlensäure und 0,067 Grm. Wasser.

II. 0,4758 Grm. Substanz gaben 0,3124 Grm. Quecksilber und 0,2289 Grm. Chlorsilber.

II. 0,5442 Grm. Substanz gaben 0,4362 Grm. schwefelsauren Baryt.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_5H_{10}S.HgCl_2.HgS$.

	Ber.	Gef.
C	9,9	9,1
H	1,7	2,0
Hg	66,2	65,7
Cl	11,6	11,9
S	10,6	11,0

Der amorphe Theil der Verbindung, der abfiltrirt wurde, hielt: 66,3 p.C. Hg, 11,6 p.C. Cl, 12,2 p.C. S und scheint nach dieselbe Zusammensetzung zu haben, wie der krystallisirte.

Silberverbindung. Warme alkoholische Lösungen von Silbernitrat und dem Oel geben beim Vermischen einen gelben Niederschlag, dessen Menge von der Concentration der Flüssigkeiten abhängt. Sind diese verdünnt, so ist seine Menge gering und der grösste Theil der Verbindung befindet sich in der filtrirten Flüssigkeit, aus der er beim gelinden Verdunsten des Alkohols auf dem Wasserbade in Form einer flockigen, gelben, unter dem Mikroskop aus feinen Nadeln bestehenden Ausscheidung herausfällt. Die davon getrennten weingeistigen Mutterlaugen schwärzen sich beim weiteren Eindampfen unter Bildung von Schwefelsilber.

Die krystallisirte Verbindung wurde mit kaltem Weingeist gewaschen und im Vacuo getrocknet. Ein besonderer Versuch zeigte, dass sie keinen Schwefel enthielt. Für die übrigen Bestandtheile wurden Zahlen gefunden, die zu der Formel:

$$C_5H_{10}O + Ag_2O + NAgO_3$$

führen.

I. 0,426 Grm. Substanz gaben 0,1902 Grm. Kohlensäure, 0,0767 Grm. Wasser und 0,2735 Grm. Silber.

II. 0,4293 Grm. Substanz gaben 11,7 C.C. Stickstoff bei $710{,}6^{mm}$ B. und 9^0 C.

	Ber.	Gef.
C	12,3	12,2
H	2,0	2,0
N	2,9	3,1
Ag	64,4	64,2

Der als Niederschlag erhaltene amorphe Theil der Silberverbindung enthielt 63 p.C. Silber, also eine dem Silbergehalte des krystallinischen Salzes ziemlich nahe kommende Menge.

Das hier mitgetheilte Resultat weicht von dem, was Frankland bisher erhalten hat, darin ab, dass für das Hauptproduct der Einwirkung von Zinkäthyl auf Schwefelkohlenstoff die Formel $\mathrm{C_5H_{10}S}$ gefunden wurde, während dasselbe nach Frankland $\mathrm{C_5H_{12}S}$ wäre. Für dieses giebt er die Zusammensetzung:

$$\mathrm{C_2}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{S};$$

das ist die Formel eines Methylmercaptans, dessen intraradicaler Wasserstoff zum Theil durch Aethyl ersetzt ist.

Die Formel $\mathrm{C_5H_{10}S}$ dagegen, welche ich gefunden habe, scheint, wenn der Vorgang so verläuft: $\mathrm{CS_2} + (\mathrm{C_2H_5})_2\mathrm{Zn} = \mathrm{C_5H_{10}S.ZnS}$

$$\mathrm{C}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{S} \quad \text{oder} \quad \overset{\mathrm{IV}}{\mathrm{C}}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{S}\end{matrix}\right.$$

zu sein.

Wenn der Vorgang nach Frankland's Auffassung des Productes verliefe, so müsste er in der Gleichung:

$$\mathrm{CS_2} + 2(\mathrm{C_4H_{10}Zn}) = \mathrm{C_5H_{12}S_2Zn_2} + 2(\mathrm{C_2H_4})$$

seinen Ausdruck finden.

Dieselbe würde verlangen, dass ein Molekül Zinkäthyl, unter Abgabe von Aethylen ganz zersetzt würde und die Menge dieses Gases, die austritt, müsste demnach sehr beträchtlich sein.

Das ist sie inzwischen, wie ein directer Versuch, bei welchem das entwickelte Gas gemessen wurde, nicht. Von 6,3 Grm. mit dem doppelten seines Volumens Schwefelkohlenstoff der Reaction unterworfenen Zinkäthyls konnten nur etwa 400 C.C. Gas unter Quecksilber aufgefangen werden, welches kaum zur Hälfte aus Aethylen bestand.

Man erinnert sich, dass Rieth und Beilstein mittelst

les Chloroforms und Zinkäthyls zum Amylen gelangt sind*); Chloroform und Schwefelkohlenstoff aber gehören demselben mechanischen Typus an und es wäre daher nicht auffallend, wenn sich der Kohlenstoff der beiden Verbindungen in derselben Weise mit Aethyl verbände und das gleiche Radical C_5H_{10} lieferte, welches das des Amylens und zweiatomig wäre.

Inzwischen macht die Untersuchung Husemann's über das Aethylensulfür, C_2H_4S, und das Propylensulfür, C_3H_6S**), welcher zufolge diese beiden Körper krystallisirte Verbindungen sind, es wahrscheinlich, dass auch ein Amylensulfür, $C_5H_{10}S$, in seinen physikalischen Eigenschaften sich diesen anschliessen würde und dass die erhaltene Verbindung nur isomer mit demselben ist.

Schliesslich sei nur noch bemerkt, dass auch Zinkmethyl und Schwefelkohlenstoff sich in ähnlicher Weise vereinigen; das Product wurde jedoch in, zu einer Untersuchung unzureichender Menge erhalten.

Sehr energisch ist ferner die Einwirkung des Zinkäthyls auf Senföl. Es bildet sich eine, der mit Schwefelkohlenstoff erhaltenen sehr ähnliche, braune, amorphe Zinkverbindung, die jedoch der Zersetzung und Isolirung des an das Schwefelzink gebundenen organischen Antheils grosse Schwierigkeiten entgegensetzt.

Die Analyse derselben führte vorläufig zu keiner annehmbaren Formel.

Es hätte sich nach den vorliegenden Thatsachen vermuthen lassen können, dass die Einwirkung des Zinkäthyls auf das Phenylmercaptan nach dem Schema

$$C_4H_{10}Zn + \underbrace{C_6H_6S}_{\text{Phenylmercaptan}} = C_{10}H_{16}.ZnS$$

verläuft. Könnte sich so die Verbindung $C_{10}H_{16}ZnS$ bilden, so wäre weiter anzunehmen gewesen, dass man aus ihr durch Behandlung mit Säuren den dem Terpentinöl isomeren Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, hätte isoliren können.

*) Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 1863, S. 195.

) Ann. d. Chem. **126, 269; vergl. auch Craft's Abhandlung in Bd. **124**, *110*.

Allein der Versuch zeigte, dass unter diesen Verhältnissen das Zinkäthyl zersetzt und unter Entwickelung von gasförmigen Producten nur die Zinkverbindung des Phenylmercaptans gebildet wird.

LXXXV.

Zur Kenntniss der Kobaltipentaminsulfate.

Von

C. D. Braun.

(Vom Verf. mitgetheilt.)

Vergleicht man die Resultate der Untersuchungen verschiedener Forscher über die Sulfate der Kobaltbasen, welche auf 2 At. Kobalt 5 At. Ammoniak enthalten, so bemerkt man, dass dieselben zum Theil sehr differiren. Es liegt diess, wie mir scheint, hauptsächlich daran, dass der Bildungsprocess dieser Körper durchaus nicht so einfach ist, wie man sich denselben vorstellen könnte; es bilden sich häufig Salze, welche verschiedenen Reihen von Kobaltbasen angehören, oder auch gleichzeitig mehrere Salze derselben Reihe. Die Analysen dieser schwer ganz rein zu erhaltenden Salze geben dann, wenn sie nicht mit aller Sorgfalt ausgeführt worden, nicht den wahren Ausdruck für die Zusammensetzung dieser Körper; es lassen sich nämlich, sobald nicht mehrere Componenten der Verbindung bestimmt worden sind, aus den Analysen verschiedene Formeln berechnen, wie ich diess weiter unten zeigen werde. — Ich werde, sobald es mir die Verhältnisse gestatten, die über die Bildung der verschiedenen Kobaltbasen angestellten Untersuchungen zum Abschlusse bringen; man wird daraus unter Anderem ersehen, auf welche einfache Weise die Roseokobaltverbindungen sich aus den am meisten Ammoniak enthaltenden Luteokobaltsalzen erzeugen lassen, wenn man diese auf geeignete Weise mit Fuskokobaltsalzen zusammenbringt:

$$\left.\begin{matrix}\overset{III}{Co_2}A_6\\ \overset{III}{Co_2}A_6\end{matrix}\right\}\Theta_3 + \left.\begin{matrix}\overset{III}{Co_2}A_4\\ \overset{III}{Co_2}A_4\end{matrix}\right\}\Theta_2 = \left.\begin{matrix}\overset{III}{Co_2}A_5\\ \overset{III}{Co_2}A_5\end{matrix}\right\}\Theta_5.$$

Die bis jetzt beschriebenen Kobaltipentaminsulfate, welche hier nach der Zeit ihrer Entdeckung und mit der Bezeichnungsweise der Verfasser angeführt werden mögen, sind folgende:

1) Saures schwefelsaures Roseokobaltiak:
$5NH_3,Co_2O_3,5SO_3 + 5HO$. (Fremy, 1852.)

2) Neutrales schwefelsaures Roseokobaltiak:
$5NH_3,Co_2O_3,3SO_3 + 3HO$. (Fremy, 1852.)

3) Saures schwefelsaures Purpureokobalt:
$5NH_3,Co_2O_3,4SO_3 + 5HO$. (Gibbs und Genth, 1856.)

4) Saures oxalschwefelsaures Purpureokobalt:
$5NH_3,Co_2O_3,2SO_3,2C_2O_3 + 3HO$. (Gibbs u. Genth, 1856.)

5) Neutrales oxalschwefelsaures Purpureokobalt:
$5NH_3,Co_2O_3,SO_3,C_2O_3 + 7HO$. (Gibbs und Genth, 1856.)

6) Neutrales schwefelsaures Roseokobalt:
$5NH_3,Co_2O_3,3SO_3 + 5HO$. (Gibbs und Genth, 1856.)

7) Schwefelsaures Diaminkobalticonium:
$N_3(CoAm_2H_7)\left.\begin{matrix}\\ SO_2H\end{matrix}\right\}O_3 + 2H_2O$. (Schiff, 1862.)

Als Fremy*) eine ammoniakalische Lösung von Kobaltsulfat während einiger Tage der Luft aussetzte, so erhielt er eine dunkelbraune Flüssigkeit, aus welcher concentrirte Schwefelsäure fast sogleich ein aus glänzenden Prismen bestehendes Krystallpulver abschied. Nach Fremy's Analyse soll dieses Salz die oben mit 1) bezeichnete Verbindung darstellen, wonach es also ein saures Kobaltipentaminsulfat repräsentiren würde. Gibbs und Genth**) hatten sich vergeblich bemüht, diese Verbindung zu erhalten; sie erzielten nur das neutrale Sulfat, welches 5 At. Wasser enthält und dem somit die mit 6) bezeichnete Formel zukommt. Ich war wie Gibbs und Genth bemüht, das saure Salz darzustellen, konnte diess aber ebenfalls nicht erhalten. — Aus einer mehrere Wochen an der Luft gestandenen ammoniakalischen Kobaltsulfatlösung von tief braunrother Farbe entstand nach dieser Zeit eine intensiv kirschroth gefärbte Flüssigkeit, nebenbei bildete sich ein ziemlich starker Niederschlag von

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 88, 305.

**) „Researches on the Ammonia-Cobalt Bases", p. 12.

braunschwarzer Farbe. Als die dunkelrothe Lösung mit concentrirter Schwefelsäure versetzt wurde, entstand kein Niederschlag, die Farbe der Lösung wurde nur etwas heller. Fügte ich dieser Flüssigkeit dann Wasser und Weingeist hinzu, so erhielt ich ein zartes, etwas filzartiges Krystallpulver von rosenrother Farbe. Nach dem Auswaschen mit ganz wenig Wasser und darauffolgendem andauernden Aussüssen mit Weingeist wurde das Salz an der Luft getrocknet, zwischen Filtrirpapier ausgepresst und analysirt.

0,258 Grm. Sulfat verloren beim Trocknen bei 100° C. 0,035 Grm., entsprechend 13,56 p.C. Wasser, und gaben 0,118 Kobaltsulfat = 0,04491 Grm. = 17,4 p.C. Kobalt = 49,54 p.C. Kobaltipentaminoxyd.

0,424 Grm. Sulfat gaben 0,0568 Wasser bei 100° C. = 13,40 p.C.

0,318 Grm. Sulfat gaben 0,344 Baryumsulfat = 0,118095 Grm. = 37,13 p.C. Schwefelsäure.

0,424 Grm. Sulfat gaben 0,4515 Baryumsulfat = 0,155 Grm. = 36,55 p.C. Schwefelsäure.

Aus diesen Resultaten berechnet sich die Formel:

$$5H_3N.Co_2O_3.3SO_3 + 5HO \text{ oder } \left.\begin{matrix}\overset{III}{Co_2}A_5\\ 3\overset{II}{S}O_2\\ \overset{III}{Co_2}A_5\end{matrix}\right\}O_3\ ^*) + 5H_2O.$$

	Theorie	Versuche	
Kobaltipentaminoxyd .	50,40	49,54	(50,05)
Schwefelsäure	36,03	37,13	36,55
Wasser	13,51	13,56	13,40
	100,00	100,23	100,00

Das längere Zeit bei 100° C. getrocknete Sulfat ist, wie die Analyse zeigt, wasserfrei; an Farbe ist es in diesem Zustande um ein Weniges dunkler wie das gewässerte Salz. Das wasserhaltige wie das wasserfreie Salz löst sich in Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht auf. Die gesättigte Lösung erscheint tief kirschroth und reagirt schwach sauer, was daher rührt, dass das Salz nur höchst schwierig

*) Mit A bezeichne ich hier wie in der Folge H_3N; A_5 ist somit Co_2A_5 das dreiatomige Radical „Kobaltipentamin".

von der anhaftenden Schwefelsäure vollständig zu befreien ist. Man erkennt, dass das analysirte Salz seiner Zusammensetzung nach mit dem Gibbs-Genth'schen Salz (No. 6, S. 371) identisch ist; hinsichtlich seiner Löslichkeit ist es von diesem verschieden. Das von diesen Chemikern erhaltene Sulfat, welches in tetragonalen, dem Scheelbleierz ähnlichen Formen krystallisirt, ist nahezu unlöslich in kaltem Wasser.

Als der vorhin erwähnte schwarzbraune Niederschlag, der Kobaltitetraminsulfat enthielt, mit Ammoniakflüssigkeit übergossen und damit einige Zeit digerirt worden, wurde derselbe wieder mehrere Wochen hindurch der Einwirkung der Luft überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit war die Flüssigkeit zu einer zähen syrupartigen Masse eingetrocknet, welche mit Wasser übergossen sich zum Theil löste. Die Lösung lieferte, nachdem sie mit Schwefelsäure, Wasser und Weingeist vermischt worden, einen ins Braune spielenden hellrothen Niederschlag. Diese Verbindung ist in Wasser ebenfalls nicht schwer löslich; die gesättigte Lösung besitzt nicht die schöne kirschrothe Farbe, wie die des vorhin beschriebenen Salzes, sondern eine etwas schmutzig rothe. Die Analyse dieser Verbindung lieferte folgende Resultate:

0,32 Grm. gaben 0,1631 Kobaltsulfat = 0,062084 Grm. = 19,4 p.C. Kobalt = 55,24 p.C. Kobaltipentaminoxyd.

0,32 Grm. lieferten bei 100° 0,028 Wasser = 8,75 p.C.

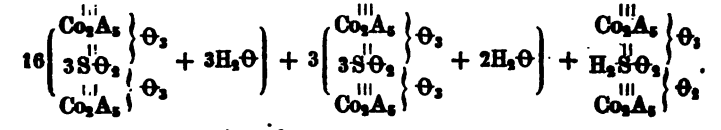
0,430 Grm. lieferten 0,456 Baryumsulfat = 0,15654 Grm. = 36,42 p.C. Schwefelsäure.

Berechnet man aus dem Procentgehalt das Verhältniss, in welchem das Pentaminoxyd zu Schwefelsäure und zu Wasser steht, so erhält man die Zahlen: 1 : 2,956 : 2,7371, so dass der Verbindung nahezu die Formel:

$$\left.\begin{matrix}\overset{III}{Co_2}A_5\\ 3\overset{II}{S}O_2\\ \overset{III}{Co_2}A_5\end{matrix}\right\}O_3 + 3H_2O$$

zukommt. Diese Formel verlangt 53,33 p.C. Kobaltipentaminoxyd, 38,10 p.C. Schwefelsäure und 8,57 p.C. Wasser, während 55,24 p.C. Kobaltipentaminoxyd, 36,42 p.C. Schwefelsäure *und 8,75 p.C. Wasser* gefunden wurden. Man erkennt,

dass die Resultate dieser Analyse nur schlecht mit der obigen Formel stimmen; genauer berechnet ergiebt die Analyse, dass das rothe Salz ein Gemenge sein muss oder eine Doppelverbindung verschiedener Roseokobaltsulfate. So z. B.:

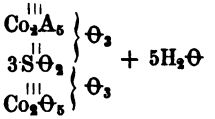


Diese Formel verlangt:

	Ber.	Gef.	
Kobaltipentaminoxyd . .	54,05	55,24	—
Schwefelsäure	38,04	(36,01)	36,42
Wasser	7,91	8,75	—
	100,00	100,00	

Obgleich auch diese Formel mit den Resultaten der Analyse in nicht grosser Uebereinstimmung steht, so halte ich sie dennoch für sehr wahrscheinlich, indem noch Sulfate des Pentamins zu existiren scheinen, welche weniger Krystallwasser besitzen wie das von Gibbs und Genth beschriebene neutrale Sulfat.

Ich habe z. B. ein solches Salz erhalten, als ich die zuletzt beschriebene Verbindung in Wasser löste und die Lösung langsam fast verdunsten liess. Hierbei schieden sich kleine rothe Krystalle aus. Diese zeigten sich, nachdem sie in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt wurden, nach der Formel



zusammengesetzt, waren also wieder Krystalle des im Vorhergehenden beschriebenen Salzes.

0,1425 Grm. gaben 0,204 Grm. Kobaltsulfat = 0,077651 = 17,51 Grm. Kobalt = 49,94 p.C. Kobaltipentaminoxyd.

0,1425 Grm. lieferten bei 100° C. 0,06 Grm. = 13,56 p.C. Wasser.

	Theorie	Versuch
Kobaltipentaminoxyd .	50,46	49,94
Schwefelsäure . . .	36,03	(36,50)
Wasser	13,51	13,56
	100,00	100,00

Aus der von den Kryställchen abgegossenen Flüssigkeit entstand durch Zusatz von Alkohol ein rother Niederschlag, der nach dem Trocknen an der Luft analysirt wurde. Bei mehrstündigem Trocknen bei 100° C. gab derselbe 10,9 p.C. Wasser und lieferte 51,43 p.C. Kobaltipentaminoxyd. Die Bestimmung der Schwefelsäure konnte wegen Mangel an Material nicht mehr ausgeführt werden. Aus den Ergebnissen der Analyse berechnet sich aber die Formel:

$$\left.\begin{matrix}\overset{III}{Co_2}A_5\\ 3\overset{II}{S}O_2\\ \overset{III}{Co_2}A_5\end{matrix}\right\}O_3 + 4H_2O,$$

welche 11,11 p.C. Wasser und 51,86 p.C. Kobaltipentaminoxyd verlangt.

Fremy will das in obiger Verbindung (S. 374) angenommene neutrale Sulfat mit 3 Mol. Krystallwasser (No. 2, S. 371) erhalten haben, als er sein saures schwefelsaures Roseokobaltiak mittelst eines Ueberschusses von Ammoniak versetzt hat und die Flüssigkeit verdunsten liess. Da ich aber, wie bereits erwähnt, das saure Sulfat nicht erhalten konnte und aus der mit Schwefelsäure übersättigten Lösung des neutralen Sulfates nach Zusatz von Weingeist dieses wieder erhielt, so musste ich Zweifel hegen, dass Fremy's Salz in der That nach der Seite 371 mit 2 bezeichneten Formel zusammengesetzt sei. Den anderen von Fremy eingeschlagenen Weg, um diese Verbindung zu erhalten, habe ich nicht versucht. Es soll sich nämlich das Salz mit 3 Mol. Krystallwasser auch durch Einwirkung der Luft auf schwefelsaures Ammoniakkobaltsalz ($CoO,SO_3,3NH_3$) bilden.

Zur weiteren Begründung meiner vorhin ausgesprochenen Zweifel habe ich mir erlaubt, die Analyse des berühmten Forschers einer Untersuchung zu unterwerfen. Nach Fremy sind in 100 Th. des Salzes im Mittel 38,03 Schwefelsäure und nach drei Bestimmungen 18,7; 17,2 und 17,6 Kobalt darin enthalten; 0,357 Grm. Salz lieferten ausserdem 0,202 Grm. Wasser, entsprechend 0,0224 Grm. = 6,2 p.C. Wasserstoff.

Fremy*) sagt dann:

*) a. a. O. S. 307.

Diese Resultate führen zu der Formel:

$$Co_2O_3,3SO_3,5NH_3,3HO,$$

nach welcher sich berechnen:

Kobalt . . .	18,6 p.C.
Ammoniak . .	27,0 „
Schwefelsäure .	38,1 „
Wasserstoff .	5,7 „

Aus diesen Werthen ist aber nicht zu ersehen, wie das Ammoniak berechnet worden ist. Subtrahirt man von 6,2 der gefundenen Wasserstoffmenge das in 25,69 p.C. Ammoniak (d. i. die mit 2 At. Kobalt zu Co_2A_5 verbundene Ammoniakmenge; 59 : 85 = 17,83 : 25,69) enthaltene Wasserstoffquantum = 4,534, so bleibt für vorhandenes Wasser 6,20 — 4,534 = 1,666 p.C. Wasserstoff = 14,99 p.C. Wasser. Berechnet man aus dem gefundenen Werth für Kobalt 17,83 (dem Mittel der drei Bestimmungen) das Kobaltoxyd, so erhält man die Zahl 25,08. Addirt man hierzu die damit zu Pentaminoxyd verbundene Menge Ammoniak 25,69, so resultirt die Zahl 50,77 = Procente Kobaltipentaminoxyd.

Fremy's Formel $Co_2O_3,5NH_3,3SO_3 + 3HO$ würde verlangen:

	Theorie	Versuche			im Mittel
Kobaltipentaminoxyd	53,33	53,25	48,98	50,11	50,77
Schwefelsäure . . .	38,10	38,03	38,03	38,03	38,03
Wasser	8,57	12,99	16,44	15,54	14,99
	100,00	104,27	103,45	103,68	103,79

Kobaltipentaminoxyd steht nach den gefundenen Werthen berechnet zu Schwefelsäureanhydrid und Wasser in dem atomistischen Verhältniss 1 : 3,143 : 5,51, wofür man 1 : 3 : 5 setzen kann, so dass also Fremy's Salz nichts anderes war als ein unreines, noch ziemlich mit Schwefelsäure behaftetes neutrales Roseokobaltsulfat mit 5 Mol. Wasser*), eben das Salz, welches von Gibbs und Genth schon beschrieben worden ist und dessen Bildungsweise ich im Vorhergehenden erörtert habe. Fremy ist somit der eigentliche Entdecker dieser Verbindung; er hat dieselbe schon vier Jahre vor Gibbs und Genth in durchsichtigen quadratischen Prismen

*) Vgl. dessen Analyse S. 372 und 374.

mit vierflächigen Zuspitzungen an den Enden krystallisirt erhalten, und beschreibt das Salz, womit die Angaben von Gibbs und Genth übereinstimmen, als wenig löslich in Wasser.

Schiff*) machte Mittheilungen über die Darstellung eines basischen Roseokobaltsulfates (Nr. 7, S. 371) oder des neutralen Purpureokobaltsulfates. „Wenn man Amisulfat (Kobaltitetraminsulfat, Brn.) mit ziemlich concentrirtem weingeistigen Ammoniak in einer fast ganz damit angefüllten und zugeschmolzenen Glasröhre einige Zeit erwärmt, so wird die halbfeste Masse starr und krystallinisch. Die Röhre enthält dann grössere gelbe Krystalle von Luteosalz, welche sich von dem krystallinischen Pulver des Purpureosalzes leicht mechanisch trennen lassen.“ — „Man muss indessen wohl darauf achten, die Einwirkung nicht zu lange andauern zu lassen; es tritt dann eine tiefergehende Zersetzung ein und in diesem Falle erhielt ich ein zum grössten Theil aus Luteosalz bestehendes Product.“ Ich habe nach dieser Beschreibung das basische Roseosulfat darzustellen gesucht, habe aber neben Zersetzungsproducten nur Luteosalz erhalten; es ist möglich, dass die Einwirkung etwas zu lange gedauert hat und werde ich die Versuche desshalb fortsetzen. Die Entstehung des von Schiff erhaltenen Sulfats, glaube ich, muss indessen etwas anders aufgefasst werden. Schiff giebt dafür die Bildungsgleichung:

$$\left.\begin{matrix}N_3(CoAmH_6)\\X_2H\end{matrix}\right\}\Theta_6 + \left.\begin{matrix}Am\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}N_3(CoAm_2H_7)\\X_2H\end{matrix}\right\}\Theta_3 + \left.\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Meiner Ansicht nach ist aber ein Theil des Fuskosalzes durch die Ammoniakwirkung direct in Luteosalz übergeführt worden und hat dann das Luteosalz durch Einwirkung von noch vorhandenem Fuskosalz in der Art eine Umsetzung erlitten, dass Roseosalz gebildet worden ist. (Vgl. das auf S. 370 darüber Mitgetheilte.) Es ist zu bedauern, dass Schiff nicht auch eine Wasserstoff- oder Wasserbestimmung vorgenommen hat, denn aus der Bestimmung des Kobalts und der Schwefelsäure allein lässt sich mit *Gewissheit* die von ihm aufgestellte Formel *nicht* berechnen. Die gefundenen Werthe

*) Ann. d. Chem. und Pharm. 123, 25.

20,6 p.C. Kobalt und 27,2 p.C. Schwefelsäure entsprechen sowohl der Formel: $4H_3N,Co_2O_3,2SO_3 + 7HO$, als auch der Formel $6H_3N,Co_2O_3,2SO_3 + 3HO$. Erstere verlangt 27,21 p.C. Schwefelsäure und 20,07 p.C. Kobalt, letztere 27,39 p.C. Schwefelsäure und 20,05 p.C. Kobalt. Als Schiff das eben erwähnte Sulfat bei einer Temperatur unter 10° mit einer schwach ammoniakalischen Lösung einer gerade zur Zersetzung ausreichenden Menge von Chlorbaryum längere Zeit unter öfterem Umschütteln digerirte, bildeten sich allmählich neben Baryumsulfat kleine purpurrothe Blättchen, welche nach dem Abschlämmen des Baryumsulfats in Wasser von 50 bis 60° gelöst und aus dieser Auflösung durch Abkühlen auf 0° rein abgeschieden wurden. Die Analyse ergab einen Gehalt von 23,6 p.C. Kobalt, 29,1 p.C. Chlor und 7,05 p.C. Wasser, welches bei 100° wegging und das Schiff als Krystallwasser in seiner Formel aufführt. Der Verfasser berechnet hieraus die Formel: $\left.\begin{matrix} N_3(Co,Am_2H_7 \\ Cl_2H \end{matrix}\right\}O + H_2O$. Die Resultate der Analyse stimmen eben so genau mit der von Fremy beschriebenen Chlorverbindung des Ammoniakobalts ($3NH_3,CoCl + HO$). Das von Schiff erhaltene Chlorid stimmt aber in seinen Eigenschaften nicht mit dem Fremy'schen Salze überein; denn während letzteres kaum gefärbte oktaëdrische Krystalle bildet, welche durch Wasser in ein grünes basisches Salz zersetzt werden, erleidet ersteres erst in kochendem Wasser allmählich Zersetzung und gleicht in Farbe und Löslichkeit nach Schiff ganz den Purpureosalzen. Man kann aber sehr wohl annehmen, dass eine der Fremy'schen Verbindung polymere existirt, welcher die Formel $Co_2Cl_2,6H_3N,H_2O$ zukommt und die ein Oxychlorid des Luteokobalts repräsentirt. Ich habe diese Verbindung darzustellen gesucht durch Zusammenbringen von Kobaltihexaminchlorid mit einer Auflösung von Kobaltihexaminoxyd, habe aber noch keine constant zusammengesetzte Verbindung erhalten können. Ich beabsichtige die Versuche fortzusetzen und behalte mir weitere Mittheilungen darüber vor.

LXXXVI.

Notizen.

1) Vorkommen von Quercetin in Calluna vulgaris Salisb.

Von

Dr. Fr. Rochleder.

(A. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien.)

Das Quercetin ist bis jetzt nur in wenigen Pflanzen fertig gebildet vorgefunden worden. Bolley hat in den Früchten von *Hippophaë rhamnoïdes* und *Rhamnus tinctoria*, so wie in dem Holze von *Rhus Cotinus* diesen Körper aufgefunden. In den grünen Theilen von *Calluna vulgaris* ist eine nicht unbedeutende Menge von Quercetin enthalten. Werden die oberirdischen Theile dieser Pflanze zerschnitten, mit Weingeist ausgekocht und der Auszug zum Erkalten gestellt, so scheidet sich eine grosse Menge von wachsartigen Körpern ab, von denen später die Rede sein wird. Wird das vom Wachse abfiltrirte Decoct im Wasserbade abdestillirt, um den Weingeist zu verjagen, so scheidet sich aus dem wässerigen Rückstande der Destillation etwas Quercetin, gemengt mit wachsartigen und fetten Substanzen ab, während die Hauptmenge des Quercetin, mit Hülfe der übrigen Bestandtheile, in Wasser gelöst erhalten wird. Durch Schütteln mit Aether wird das Quercetin ausgezogen, der Aether abdestillirt und der Rückstand zur Krystallisation an einen kühlen Ort gestellt. Nach kurzer Zeit ist das Quercetin in mohnsamenartigen Krystallhäufchen, welche von einer dicken Mutterlauge durchtränkt sind, ausgeschieden. Man spült mit Wasser diese Masse aus dem Destillirgefässe, setzt Weingeist zu, erwärmt bis zur vollständigen Lösung und filtrirt diese in ein Gefäss mit Wasser. Das Quercetin scheidet sich noch etwas unrein ab, wird daher noch einmal durch Lösen in Weingeist und Fällen mit Wasser gereinigt. Zur weitern vollkommenen Reinigung ist das Umkrystallisiren aus heisser Essigsäure anzuempfehlen. Es hat, so dargestellt, alle dem Quercetin zukommenden Eigenschaften, giebt mit Bleizucker-Lösung den charakteristischen rothen Niederschlag, mit salpetersaurer Silberlösung die Reductions-

erscheinung und zeigte, bei 127° C. im Kohlensäurestrom getrocknet, die Zusammensetzung, welche das Quercetin aus Quercitrin bei dieser Temperatur getrocknet besitzt.

0,1462 gaben 0,3198 Kohlensäure und 0,0479 Wasser.

C 54 =	324	59,67	59,66
H 19 =	19	3,50	3,64
O 25 =	200	36,83	36,70
	543	100,00	100,00

Ob die Blätter von mehreren *Rhododendron* und von *Ledum palustre* fertig gebildetes Quercetin enthalten, werde ich in Kurzem ausgemittelt haben. Aus den Blättern von *Ledum palustre* kann Quercetin erhalten werden, ob es als Quercitrin darin enthalten ist, bin ich eben im Begriff zu bestimmen. Die Gerbsäuren dieser Pflanzen erforden noch einige Zeit, ich hoffe ihre Beziehung zum Gerbstoff der Rosskastanie bald festgestellt zu haben.

---

2) Ueber den Gehalt altägyptischer Ziegel an organischen Körpern.

Prof. Unger hat einige Ziegel aus der bekannten Ziegelpyramide von Dashur untersucht, deren Erbauung zwischen den Jahren 3400 und 3300 v. Chr. fällt. Diese wie alle ägyptischen Ziegel sind der grösseren Bündigkeit und Dauerhaftigkeit wegen durch Zusatz von Wüstensand und Häckerling bereitet.

Mit der Hauptmasse, dem Nilschlamme, sowie mit dem Häckerling kamen zufällig auch Sämereien verschiedener Gewächse, Thierreste und Kunstproducte in das Fabrikat, so dass bei der unveränderten Beschaffenheit der einschliessenden Substanz auch jene Körper unverändert bis jetzt erhalten wurden und daher vollkommen deutlich zu erkennen waren.

Die Ermittelung dieser meist kleinen Körperchen ergab nun für jene ferne Zeit des Pyramidenbaues das Vorhandensein von fünf verschiedenen Culturpflanzen, von sieben Ackerunkräutern und einigen Localgewächsen, ferner mehrerer Süsswasserconchylien, Fisch- und Insektenreste u. s. w., durchaus Organismen, die noch heute grösstentheils in Aegypten vorkommen und sich bisher unverändert erhalten haben.

Ausser zwei Getreidearten, Weizen und Gerste, wurden noch aufgefunden der Teff (*Eragrostis habyssinica*), die Ackererbse (*Pisum arvense*) und der Lein (*Linum usitatissimum*), welcher letztere aller Wahrscheinlichkeit nach ebenso als Nahrungspflanze wie als Gespinnstpflanze verwendet wurde.

Einen reichlicheren Antheil zeigten die Ackerunkräuter, welche zu den gewöhnlichsten gehören und nothwendig ihre Wanderung mit den Culturgewächsen nicht blos über ganz Europa, sondern meist über die ganze Erde unternommen haben. Darunter waren der Ackerrettig (*Raphanus Raphanistrum*), die Saat-Wucherblume (*Chrysanthemum segetum*), die sonnenwendige Wolfsmilch (*Euphorbia helioscopia*), der Mauer-Gänsefuss (*Chenopodium murale*), das begrante Hasenohr (*Bupleurum aristatum*) und die Futterwicke (*Vicia sativa*).

Von den Kunstproducten wurden vorgefunden Trümmer von gebrannten Ziegeln, Scherben von Thongeschirren, ein kleines Stück eines Leinen- und Schafwollfadens, was Alles auf eine ziemlich vorgeschrittene Cultur zur Zeit jenes Pyramidenbaues hindeutet. Uebrigens beweist der Zustand, in welchem alle diese Einschlüsse, namentlich das gehackte Stroh sich vorfanden, dass die Ziegelfabrikation in der That auf jene Weise betrieben wurde, wie sie Herodot angiebt und im Buche *Exodus* V, 11 erzählt wird.

Anz. d. Wien. Akad.

---

3) Aequivalente von Kobalt und Nickel.

Herr Dr. Erwin Freih. v. Sommaruga legte der Wiener Akademie eine Arbeit über die Aequivalente von Kobalt und Nickel vor, die er aus Anlass der geringen Uebereinstimmung der Angaben betreffs derselben unternommen hat. Durch die Analyse des Purpureokobaltchlorids wurde das Aequivalent des Kobalt zu 30, durch Schwefelsäurebestimmungen im schwefelsauren Nickeloxydul-Kali ($NiO,SO_3 + KO,SO_3 + 6HO$)' das Aequivalent des Nickel zu 29 gefunden, womit die von Schneider angegebenen Zahlen bestätigt werden, und die Aequivalente dieser beiden Metalle wirklich um eine ganze Einheit verschieden wären. Anz. d. Wien. Akad.

---

4) Neue Bestandtheile des Weins.

Herr Prof. E. Brücke hat der Wiener Akademie mitgetheilt, dass er im (weissen österreichischen Land-) Weine einen durch Metawolframsäure fällbaren stickstoffhaltigen Körper aufgefunden habe, der in Aether-Alkohol löslich ist und mit Natronkalk erhitzt eine organische Base giebt. Er machte auf den Nutzen aufmerksam, welchen weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand gewähren können. Da dieselben aber zunächst rein chemischer Natur sind, so hält er es für wünschenswerth, dass sie von einem Chemiker von Fach und in grösserem Maassstabe geführt werden. Herr Dr. Ludwig, Assistent am Universitäts-Laboratorium für Chemie, wird mit Unterstützung der Akademie diese Untersuchung führen. Anz. d. Wien. Akad.

---

5) Ueber den Milch- und Essigsäuregehalt des Bieres

sind von Prof. Dr. A. Vogel in München Versuche angestellt worden (N. Rep. d. Pharm. **15**, No. 2).

Die saure Reaction, welche das frische Bier nach der Entfernung der Kohlensäure zeigt, rührt bekanntlich von einem Gehalte an Milch- und Essigsäure her. Das gewöhnliche Verfahren, den Säuregehalt eines Bieres durch Neutralisation mit Kalkwasser von bekanntem Gehalte zu bestimmen, giebt selbstverständlich nur einen Zahlenausdruck für die Summe der im Biere enthaltenen beiden Säuren, der Milchsäure und Essigsäure. Handelt es sich darum, die relativen Mengen dieser Säuren kennen zu lernen, so muss die Titrirung mit Kalkwasser zweimal vorgenommen werden, einmal mit dem frischen nur entkohlensäuerten Biere und dann mit dem auch von der Essigsäure befreiten Biere. Letztere Säure wird am einfachsten durch Abrauchen des Bieres beinahe bis zur Trockne oder wenigstens bis zur Syrupsdicke entfernt. Man erfährt alsdann durch Titriren mit Kalkwasser die Menge der Milchsäure allein und durch Subtraction ergiebt sich auch eine Zahl für die Menge der Essigsäure.

30 Grm. Bier wurden nach der von Dr. A. Mair angegebenen Methode in einer Porcellanschale bis 70° C. erwärmt und unter starkem Umrühren mit 30 Grm. feinem Zuckerpul-

vers vermengt. Man bemerkt sogleich nach dem Zusatze des Zuckerpulvers eine sehr lebhafte Gasentwickelung und nach einigen Minuten ist die Kohlensäure vollständig ausgetrieben. Zu dieser Mischung lässt man nun aus einer graduirten Bürette Kalkwasser hinzufliessen, bis ein herausgenommener Tropfen der Flüssigkeit schwach geröthetes Lakmuspapier blau färbt. Es wurden hiezu in diesem Falle 20 C.C. Kalkwasser verbraucht. 50 C.C. des zu diesem Versuche angewendeten Kalkwassers enthalten nach einem Vorversuche mit Probeoxalsäure (2,25 Grm. reiner lufttrockner Oxalsäure zu einem Liter Lösung verdünnt) 50 Mgrm. Kalk. 100 Th. des untersuchten Bieres sättigen somit 66 Mgrm. Kalk. Da die sehr liberal gezogene Gränze des normalen Säuregehaltes zwischen 65 und 200 Mgrm. Kalk für 100 Th. Bier liegt, so ist hiernach diese Biersorte als eine ganz normale zu betrachten.

Von demselben Biere wurden hierauf in einem zweiten Versuche 30 Grm. bis beinahe zur Trockne abgeraucht und der Rückstand in destillirtem Wasser gelöst. Dieses in solcher Weise von seinem Essigsäuregehalte befreite Bier erforderte 19,2 C.C. Kalkwasser zur Neutralisation; 100 Th. Bier sättigen somit 64 Mgrm. Kalk. Die im Biere enthaltene Essigsäure entspricht demnach der beinahe verschwindend kleinen Menge von 2 Mgrm. Kalk und das Verhältniss der Milchsäure zur Essigsäure ergiebt sich hieraus wie 32 : 1.

Der Vf. hat dieses Verhältniss zwischen Milch- und Essigsäure bei der Untersuchung zahlreicher frischer Münchener Winterbiersorten ziemlich constant gefunden, ja in einigen hat sich die Menge der Essigsäure sogar noch etwas geringer ergeben, indem im Verbrauche der zur Neutralisation nothwendigen Kalkwassermenge vor und nach dem Abrauchen sich kaum ein bemerkbarer Unterschied wahrnehmen liess.

Eine Versuchsreihe, welche M. Bayerl vor Kurzem im Laboratorium d. k. Universität ausgeführt hat, zeigte, dass die Säurebildung eines nach dem Zutritte der Luft in flachen Gefässen offenstehenden Bieres sehr rasch fortschreitet*), so dass eine Biersorte, von welcher im frischen Zustande 100 Th.

*) N. *Repert. f. Pharm.* **14**, 348.

90 Mgrm. Kalk sättigten, nach wenigen Tagen Stehens schon 150 Mgrm. Kalk zur Neutralisation von 100 Th. nothwendig hatte. Diese Säurezunahme bezieht sich fast ausschliesslich auf die Essigsäure, wie einige in dieser Richtung angestellte Versuche gezeigt haben.

Von dem Biere, welches nach den oben mitgetheilten Versuchen 66 Mgrm. Kalk zur Neutralisation von 100 Th. erfordert hatte, wurden gleiche Mengen in offenen Porcellanschalen aufgestellt und nach Verlauf mehrerer Tage die Untersuchung auf den Gesammtsäuregehalt, sowie auf den Säuregehalt nach Entfernung der Essigsäure durch Abrauchen in der beschriebenen Weise vorgenommen. Während das ursprüngliche Verhältniss der Milch- zur Essigsäure im frischen Biere sich wie 32 : 1 ergeben hatte, so fand es sich nun, nachdem es einige Zeit offen gestanden hatte, wie 32 : 7, ein Verhältniss, welches indess noch keineswegs das Maximum der Essigsäurebildung ausdrückt, sondern mit der Zeit eine weitere Steigerung zeigte. Nach einem längeren Zwischenraume ergab sich das Verhältniss zwischen Milch- und Essigsäure sogar wie 32 : 21, wobei die für die Milchsäure verbrauchte Menge von Kalkwasser kaum eine nur einigermassen erhebliche Erhöhung erfahren hatte. Es ist offenbar, dass die allgemeine Säurezunahme bei einer gewissen Stabilität der Milchsäuremenge durch eine Vermehrung der Essigsäure bedingt worden war.

Als Anhaltspunkt für die praktische Bieruntersuchung ergiebt sich aus den mitgetheilten Beobachtungen, dass bei der Bestimmung des Säuregehaltes eines Bieres auf dieses Verhältniss zwischen Milch- und Essigsäure Rücksicht zu nehmen sein dürfte und daher die keineswegs mit Schwierigkeiten verbundene doppelte Untersuchung des Bieres, einmal auf den Gesammtsäuregehalt, dann auf den Säuregehalt nach Entfernung der Essigsäure nicht überflüssig erscheinen möchte.

6) Verkauf von Indium.

Herr W. Gerlach, Apotheker zu Loessnitz (Sächs. Erzgebirge) verkauft *metallisches Indium* das Gramm zu 16 Thlr, *Schwefelindium* das Gramm zu 11 Thlr.

LXXXVII.

Ueber die basisch essigsauren und basisch salpetersauren Salze des Bleioxyds.

Von

Dr. Julius Löwe.

Die basischen Verbindungen, welche die Essigsäure mit dem Oxyde des Bleis bildet, sind zwar häufig Gegenstand der Untersuchung gewesen und haben Berzelius, Liebig, Wittstein, Payen, Kühn so wie Andere zur Kenntniss derselben schätzenswerthe Beiträge geliefert; allein ungeachtet aller dieser Arbeiten herrschen dennoch nach dieser Richtung verschiedene Ansichten, ja selbst Widersprüche und weichen die Angaben unserer Lehr- und Handbücher oft wesentlich von einander ab. So bestreitet schon Wittstein (Buchner's Rep. 84, 181) und Kühn das Dasein eines sechstel oder fünffach basisch essigsauren Bleioxyds von der Zusammensetzung $PbO,C_4H_3O_3 + 5PbO$, während trotz des ausgesprochenen Zweifels an der Existenz einer derartigen Verbindung unsere neueren Handbücher die Bereitung desselben theils durch Digeriren von Bleizucker mit überschüssiger Bleiglätte als einen unlöslichen oder schwerlöslichen weissen Schlamm oder dessen Darstellung durch directe Fällung einer Lösung von Bleiessig mit überschüssigem kaustischen Ammoniak beschreiben (Berzelius). Ferner wird in manchen Lehr- oder Handbüchern der Chemie der Bleiessig als ein basisches Salz mit der Formel $PbO,C_4H_3O_3 + PbO$ angeführt (Gmelin), in anderen hingegen figurirt er wieder als zweifach basisches Salz mit der Formel $PbO,C_4H_3O_3 + 2PbO$ (Kolbe, Gerhardt, Liebig). Wittstein ermittelte in der oben citirten Arbeit eigentlich nur mit Sicherheit die Existenz des zweifach basischen Salzes und neigt sich in seiner Arbeit der Ansicht zu, dass Zwischenverbindungen auftreten können, von denen das neutrale Salz das erste Glied der Reihe, das zweifach basische hingegen das Endglied der Verbindungen wäre. Allerdings resultiren nach dieser Anschauungsweise für die Mittel*glieder sehr gezwungene* Ausdruckweisen, welche sich

jedoch bedeutend vereinfachen, wenn man sie nicht als eine Verbindung von constantem Verhältnisse, sondern als ein wechselndes Gemisch zweier fester Salze ansieht. Kühn hingegen bespricht wieder das Auftreten eines einfach basischen Salzes, von welchem Payen in seiner Arbeit keine Andeutung giebt. Da die basischen Salze des Bleis in der Chemie so häufig zur Abscheidung anderer Verbindungen oder zur Darstellung anderer bestimmter Bleisalze organischer wie unorganischer Natur benützt werden, so erscheint eine genaue Kenntniss derselben hier um so mehr geboten und eine sichere Methode zur Reindarstellung des einen oder des anderen Salzes um so mehr ein Bedürfniss, als durch Lösungen derselben, welche wechselnde Mengen des einen und des anderen Salzes enthalten, natürlich Bleiniederschläge erzielt werden müssen, in denen das Verhältniss der in der Lösung befindlichen basischen Salze repräsentirt ist. Die Eigenschaft der basisch essigsauren Salze, wie namentlich die des einfach basischen Salzes, in kaltem Wasser theils sehr löslich zu sein und wie selbst das zweifach basische Salz, minder leicht aus concentrirten Lösungen zu krystallisiren, durch schnelle Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft sich zu zersetzen und zu trüben, stellen der Reindarstellung derselben zum Zwecke der Analyse manche Schwierigkeit entgegen; doch wenn es gelänge, durch Wechselzersetzung mit den Lösungen derselben andere correspondirende Bleisalze zu erzeugen, denen die Eigenschaft zukäme, in kaltem Wasser minder löslich zu sein, sich somit durch Umkrystallisation aus heissem Wasser leichter rein darstellen zu lassen, von der Kohlensäure der Luft minder schnell alterirt zu werden, so dürfte unter solchem Gesichtspunkte der Rückschluss von der Zusammensetzung dieser neuen Bleisalze auf die ursprüngliche vor der Wechselzersetzung in Lösung bestandenen basisch essigsauren Bleiverbindung vielleicht nicht gewagt erscheinen. Ich hatte bei dieser Anschauung die basischen Verbindungen des Bleioxyds mit der Salpetersäure im Auge, über deren Dasein und Zusammensetzung uns vorzugsweise Berzelius Mittheilungen gebracht hat; ferner suchte ich die schon früher von Vogel mitgetheilte Thatsache hier in Anwendung zu bringen: dass

eine wässerige Lösung von reinem Salpeter in der Lösung des basisch essigsauren Bleioxyds Niederschläge erzeugt. In dem neuesten Hefte III, 1866 der Zeitschr. f. analyt. Chem. von Fresenius habe ich die Eigenschaften und die Zusammensetzung eines solchen durch basisch essigsaures Bleioxyd erhaltenen Niederschlags beschrieben. Meine Analyse stimmt allerdings nicht mit der seiner Zeit von Vogel veröffentlichten überein, obschon ich durch viele Versuche und Analysen die Richtigkeit meiner Angaben ausser allen Zweifel setzte. Es drängte sich mir desshalb später die Vermuthung auf, dass Vogel sich zur Fällung mit der Salpeterlösung eines basisch essigsauren Bleioxyds von anderer Bereitung und Zusammensetzung bedient haben musste und desshalb kein reines Salz, sondern immerhin ein Gemenge basischer salpetersaurer Salze der Analyse unterzogen hat. Um über diesen Gegenstand mir Aufschluss zu verschaffen, stellte ich alle in den chemischen Handbüchern aufgeführten basisch essigsauren Salze des Bleioxyds dar und suchte durch Wechselzersetzung ihrer Lösungen mit einer reinen Salpeterlösung zu ermitteln, welche correspondirenden basisch salpetersauren Bleiverbindungen bei diesen Versuchen resultiren. Ich wende mich desshalb zuerst bei meiner Mittheilung zur Anführung und Beschreibung dieser letzteren Verbindungen, da eine genaue Kenntniss über deren Eigenschaften und Zusammensetzung zu den späteren Schlussfolgerungen erforderlich war, um dann, nach dieser Voranstellung, zur Mittheilung der Resultate überzugehen, welche ich bei der Beschäftigung mit den basisch essigsauren Verbindungen des Bleioxyds erzielt habe.

A. Basisch salpetersaure Salze des Bleioxyds.

1) Einfach basisch salpetersaures Bleioxyd, $2PbO,NO_5,HO$.

Dasselbe wird erhalten durch Vermischen der Lösungen des einfach basisch essigsauren Bleioxyds mit einer wässerigen Lösung von reinem Salpeter und darauffolgende Umkrystallisation. Die Eigenschaften und die Zusammensetzung dieses Salzes habe ich bereits im Hefte III d. Zeitschr. f. analyt. Chem. beschrieben. Die heissen Lösungen scheiden, bei langsamem Abkühlen, das Salz in derben Krystallen, bei Gegen-

wart von neutralem salpetersauren Bleioxyd oft in feinen Schuppen ab. Seine wässerige Lösung zerfällt durch einen Ueberschuss von kaustischem Ammoniak, ohne Abscheidung von Oxydhydrat, in fünffach basisch salpetersaures Bleioxyd [$3(2PbO,NO_5) = PbO,NO_5 + 5PbO$]. Beim Erhitzen schmilzt es unter Auftreten von Untersalpetersäure und Zurücklassung von gelbem Bleioxyd.

Es enthält in 100 Theilen:

	Ber.	Gef.
Bleioxyd . . .	77,972	78,012
Salpetersäure . .	18,881	18,952
Wasser	3,147	3,034
	100,000	99,999

Nach dieser procentischen Zusammensetzung kommt ihm somit die Formel zu: $PbO,NO_5 + PbO,HO$.

2) Zweifach basisch salpetersaures Bleioxyd.

Wird erhalten durch Vermischen einer wässerigen Lösung von reinem zweifach basisch essigsauren Bleioxyd mit einer Lösung von reinem Salpeter. Dieses Salz ist in kaltem Wasser etwas löslicher, als das einfach basische, wird aus dieser Lösung durch Weingeist in kleinen Krystallen gefällt und krystallisirt aus einer heiss gesättigten Lösung in kleinen, sich fest an die Wandungen der Krystallisationsgefässe anlegende harte Säulen. In Masse hat es oft einen schwach bläulichen Stich, besonders wenn zu seiner Darstellung das zweifach basisch essigsaure Salz verwandt wurde, welches man erhält durch Digeriren von Bleizucker mit überschüssiger Bleiglätte. Seine wässerige Lösung wird nach einiger Zeit durch die Kohlensäure der Luft getrübt und geht anfangs in einfach basisches, später in neutrales Salz über*). Kohlensaures Gas bewirkt die Zersetzung beim Einleiten schneller. Es krystallisirt mit wechselndem Wassergehalte und aus diesem Grunde werden Bleisalze mit variirendem Gehalte an Oxyd gefunden, in denen jedoch das Aequivalent-Verhältniss

*) Von einer wässerigen Lösung des zweifach essigsauren Salzes wird es aufgelöst und verschwindet desshalb die mit Salpeterlösung entstandene Fällung, wenn man mit einem Ueberschuss des zweifach basisch essigsauren Salzes arbeitet.

r vorhandenen Säure zur anwesenden Base sich stets wie
: 3 verhält. So wurden nach verschiedenen Analysen nach-
ehende Resultate in 100 Theilen, bei 100° C. getrocknet,
halten:

	I.	II.	
Bleioxyd . .	84,255	84,899	
Salpetersäure .	13,232	13,700	
Wasser . . .	2,506	1,400	(bei 155—160° C. bestimmt)
	99,993	99,999	

Diese procentische Zusammensetzung entspricht den
ormeln = $3PbO,NO_5,HO$ (I) und $2[3PbO,NO_5]HO$ (II), wie
achstehende Aufstellung zeigt:

I.

	Aeq.	In 100 Th.	Gef.
$3PbO$	= 334,5	84,150	84,255
NO_5	= 54,0	13,585	13,232
HO	= 9,0	2,265	2,506
	397,5	100,000	99,993

II.

	Aeq.	In 100 Th.	Gef.
$6PbO$	= 669,0	85,114	84,899
$2NO_5$	= 108,0	13,741	13,700
HO	= 9,0	1,145	1,400
	786,0	100,000	99,999

Die Proben müssen längere Zeit der Temperatur von
0—160° C. im Luftbade ausgesetzt werden, um die letzten
theile des gebundenen Wassers zu verlieren. Ferner ist
bei zu bemerken, dass die Zusammensetzung II am häufig-
n erhalten wurde, wie die späteren Analysen des Blei-
yds zeigen werden. Ausserdem fand Berzelius ein Salz
n nachstehender Formel $2(3PbO,NO_5)3HO$, welches in 100
eilen zusammengesetzt ist, wie folgt:

	Aeq.	In 100 Th.
$6PbO$	= 669,0	83,209
$2NO_5$	= 108,0	13,432
$3HO$	= 27,0	3,358
	804,0	99,999

Auf die Zahl 83 (PbO) bin ich zwar auch bei einigen
tersuchungen gekommen, wie folgende Angaben zeigen:
p.C. PbO = 83,400, 83,170, 83,430, 83,570,
83,479, 83,346 u. s. w.,

allein es ergab sich im Laufe der Untersuchung, dass ich bei der Darstellung Lösungen von zweifach basisch essigsaurem Salze hatte, welche nicht frei von einfach basischem waren und dass bei neuer Umkrystallisation salpetersaure Salze erhalten wurden, die selbst 82,63 und 81,364 p.C. PbO ergaben, welches nicht wohl hätte der Fall sein können, wenn bei der Untersuchung nur ein Salz vorgelegen haben würde. Da Berzelius (Bd. 4, S. 501 und 502. 1835) zur Darstellung des einfach basischen, so wie des zweifach basischen sich des kaustischen Ammoniaks und einer Lösung von neutralem salpetersauren Bleioxyd bediente, so ist leicht möglich, dass auch sein der Analyse unterzogenes Salz nicht frei von einem Gehalte von einfach basischem Salze war.

3) Fünffach basisch salpetersaures Bleioxyd, $PbO,NO_5 + 5PbO,HO$.

Versetzt man die wässerige Lösung des einfach basischen oder des zweifach basischen salpetersauren Bleioxyds mit kaustischem Ammoniak im Ueberschusse, so scheidet sich das fünffach basische Salz als weisser höchst feiner Niederschlag aus, indem 3 Aeq. des einfach basischen Salzes in 1 Aeq. des fünffach basischen $[3(2PbO,NO_5) = 6PbO,NO_5]$ oder 2 Aeq. des zweifach basischen in 1 Aeq. des fünffach basischen Salzes zerlegt werden $[2(3PbO,NO_5) = 6PbO,NO_5]$. Das fünffach basisch salpetersaure Bleioxyd ist in destillirtem Wasser fast absolut unlöslich, so, dass das von dem Niederschlage ablaufende Waschwasser selbst bei grösseren Quantitäten mit den verschiedenen Reagentien kein Bleioxyd zu erkennen giebt. Beim Glühen zerfällt es, ohne zu schmelzen, wie die übrigen, in Untersalpetersäure, Wasser und Bleioxyd. Eine wässerige Lösung des einfach basischen salpetersauren Bleioxyds wurde mit kaustischem Ammoniak versetzt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, gut ausgewaschen und bei 110° C. getrocknet. 1,140 Grm. desselben liessen nach dem Glühen

PbO = 1,0402 Grm.
p.C. = 91,213

Verschiedene Lösungen des zweifach basischen salpetersauren Bleioxyds mit kaustischem Ammoniak im Ueberschusse

vermischt und die verschiedenen hierdurch entstandenen Niederschläge, wie angegeben, behandelt, lieferten nachstehende Resultate.

Genommen Salz =	1,1840 Grm.	2,9970 Grm.	0,7554 Grm.
Gefunden PbO =	1,0760 „	2,7284 „	0,6872 „
p.C. =	90,880	91,040	90,971

Diese gefundenen Mengen von Bleioxyd entsprechen dem schon von Berzelius (durch Behandlung des neutralen salpetersauren Salzes mit kaustischem Ammoniak im Ueberschusse) angegebenen fünffach basischen salpetersauren Bleioxyde, welches folgende procentische Zusammensetzung hat

Bleioxyd	91,394
Salpetersäure . . .	7,377
Wasser	1,229
	100,000

und welchem Salze die Formel entspricht $6PbO,NO_5,HO$.

	Aeq.	In 100 Th.	Gefunden im Mittel
6PbO =	669,0	91,394	91,027
NO_5 =	54,0	7,377	
HO =	9,0	1,229	
	732,0	100,000	

B. Basisch essigsaure Salze des Bleioxyds.

6 Theile reiner Bleizucker wurden in einem Kolben in 30 Th. destillirtem Wasser gelöst und mit 7 Th. feingeriebener guter Bleiglätte vermischt. Der Kolben wurde mit einem Kautschukstopfen gut verschlossen und sein Inhalt längere Zeit bei mittlerer Temperatur stehen gelassen, bis der unlösliche Rückstand vollständig weiss erschien. Darauf wurde die über dem weissen Schlamme stehende Flüssigkeit schnell abfiltrirt. Nennen wir dieses Filtrat a und den unlöslichen auf dem Filter befindlichen Schlamm b.

Lösung a.

Ein Theil derselben wurde in eine in einem Becherglase befindliche, nicht zu concentrirte Lösung von reinem Salpeter so lange eingegossen, als hierdurch noch ein Niederschlag entstand und das Ganze wohl bedeckt einige Stunden stehen gelassen. Dann wurde die Flüssigkeit von dem krystallinischen Niederschlage abgegossen, letzterer aus heissem

Wasser umkrystallisirt und das erhaltene Salz erst zwischen Fliesspapier und dann im Luftbade bei 100° C. getrocknet.

6,000 Grm. dieses so gewonnenen Salzes wurden in einem Porcellantiegel mehrere Stunden im Luftbade einer Temperatur von 150—160° C. ausgesetzt, bis keine Gewichtsabnahme mehr zu erkennen war. Der Rückstaud wog 5,820 Grm. und der Verlust beträgt somit

= 0,180 Grm.

p.C. Wasser = 3,000.

Die gebliebenen 5,820 Grm. wurden darauf so lange schwach geglüht, bis der Rückstand von Bleioxyd unter Verlust von Salpetersäure ein constantes Gewicht zeigte. Der Tiegelinhalt wog jetzt nur 4,683 Grm. und der Verlust beträgt somit

= 1,137 Grm.

p.C. Salpetersäure = 18,950.

Bleioxyd wurde somit gefunden

= 4,683 Grm.

p.C. = 78,050.

In 100 Theilen des Salzes sind somit:

Bleioxyd	78,050
Salpetersäure . . .	18,950
Wasser	3,000
	100,000

Diese procentische Zusammensetzung entspricht also dem einfach basischen salpetersauren Salze mit der Formel = $2PbO,NO_5,HO$ und berechtigt zu dem Schlusse: dass in der Lösung a. das diesem Salze entsprechende einfach basische Salz, wasserfrei gedacht, mit der Formel $2PbO,C_4H_3O_3$, enthalten war.

6 Th. Bleizucker, 7 Th. Bleiglätte nebst 30 Th. Wasser wurden zu einem neuen Ansatze genommen, nur mit dem Unterschiede in der Behandlung der Mischung: dass dieselbe 4 Tage der Temperatur des kochenden Wassers im Wasserbade, möglichst verschlossen, ausgesetzt wurde, bis der unlösliche Schlamm keine bemerkbare Veränderung mehr erlitt. Die völlig erkaltete Lösung wurde filtrirt, worauf ein Theil derselben wieder mit einer nicht zu concentrirten Lösung von

reinem Salpeter ausgefällt und der erhaltene Niederschlag umkrystallisirt wurde. In 6,3154 Grm. dieses Salzes wurden gefunden:

Bleioxyd	= 4,9268 Grm.	p.C.	= 78,012	
Salpetersäure	= 1,1970 „	„	= 18,953	$2PbO,NO_5,HO$.
Wasser	= 0,1916 „	„	= 3,033	
			99,998	

Demnach enthielt diese Lösung, auch bei heisser Bereitung, nur das einfach basische essigsaure Salz, wasserfrei gedacht, mit der Formel $2PbO,C_4H_3O_3$.

b. Unlöslicher oder schwerlöslicher Rückstand.

Der bei beiden Ansätzen in kaltem Wasser unlöslich gebliebene krystallinische weisse Rückstand wurde mit kaltem destillirten Wasser noch abgewaschen und dann mit grösseren Mengen kochenden Wassers ausgezogen. Derselbe löste sich bis auf einen kleinen Rückstand bestehend aus kohlensaurem Bleioxyd, einer sehr geringen Menge von Bleiglätte und den sonst die Bleiglätte oft verunreinigenden Körpern vollständig auf. Die heissen Filtrate blieben bei Luftabschluss nach dem Erkalten klar. Ein Theil dieser kalten Lösung wurde mit Salpeter ausgefällt, der erhaltene Niederschlag nach einiger Zeit von der Flüssigkeit getrennt, mit destillirtem Wasser abgewaschen und darauf umkrystallisirt. 1,0722 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes liessen nach dem Glühen:

PbO = 0,9104 Grm.

p.C. = 84,909.

Dieser Gehalt an Bleioxyd entspricht also dem zweifach basischen salpetersauren Salze No. II = $2(3PbO,NO_5)HO$ und berechtigt zu dem Schlusse: dass in der Lösung vor der Umsetzung mit Salpeter das zweifach basisch essigsaure Salz enthalten war oder dass der in kaltem Wasser schwer lösliche weisse Schlamm fast allein aus diesem Salze besteht. Betrachtet man obiges von Liebig angegebene Verhältniss von Bleiglätte und Bleizucker zur Bereitung des Bleiessigs, so entspricht dieses 1 Aeq. Bleizucker auf 2 Aeq. Bleioxyd und sollte dieses Verhältniss der Theorie nach eigentlich nur die ausschliessliche Bildung des zweifach basischen essigsauren Salzes veranlassen; während sich doch nach der vor-

stehenden Untersuchung, wie nach weiteren Prüfungen, in der Lösung vorzugsweise einfach basisches und nur in dem Rückstande das schwerer lösliche zweifach basische essigsaure Salz befindet. Zieht man jedoch in Betracht, dass obiges Gewichtsverhältniss zwischen Bleiglätte und Bleizucker nur für chemisch reines Bleioxyd seine Geltung hat, nicht jedoch für Bleiglätte, welche kein reines Oxyd ist, so ist es leicht begreiflich, dass die Gewichtsmenge der Bleiglätte hier zu niedrig gegriffen ist, um die ausschliessliche Bildung des zweifach basischen Salzes zu veranlassen. Aus vorstehender Thatsache lässt sich nun weiter *a priori* behaupten: dass das weisse schwerlösliche Salz, wie unsere Lehrbücher alle angeben, noch weniger sechstel oder fünffach basisch essigsaures Bleioxyd enthalten kann, denn wo in diesem Verhältnisse die Bleiglätte nicht ausreicht, um die ganze Lösung nebst dem Rückstande in zweifach basisches Salz umzuwandeln, kann sie noch weniger die Bildung von fünffach basischem Salz veranlassen, welches, selbst wenn es existirte, sicherlich von der in der Lösung vorhandenen Menge des einfach basischen Salzes zu zweifach basischem zerlegt werden müsste. Es entstehen nun die zwei Fragen:

1) Geht die Lösung a, wenn sie neuerdings mit Bleiglätte behandelt wird in zweifach basisches Salz über und

2) Lässt sich durch eine grössere Gewichtsmenge von Bleiglätte die ausschliessliche Bildung des zweifach basischen Salzes schon im Ansatze erzielen? Zur Beantwortung dieser Fragen wurden verschiedene Lösungen des Filtrats a. theils kalt, theils heiss von Neuem mit einem grösseren Ueberschusse von Bleiglätte behandelt und nach längerer Zeit filtrirt, diese Filtrate mit Salpeterlösung ausgefällt und die erhaltenen Niederschläge, wie bereits schon angegeben, weiter behandelt. Nachstehende Mengen von Bleioxyd wurden erhalten:

	I.	II.	III.	IV.
Genommen Salz =	0,9814	0,4894	1,4954	1,4324
Gefunden PbO =	0,8326	0,4146	1,2710	1,2134
p.C. =	84,838	84,716	84,990	84,710

No. 4 stand 2 Wochen mit Bleiglätte zusammen.

Ferner wurden 6 Th. Bleizucker mit 14 Th. Bleiglätte

und 30 Th. Wasser mehrere Tage heiss behandelt. Die erkaltete Lösung von dem Rückstande abfiltrirt, mit Salpeterlösung zersetzt und das erhaltene Salz umkrystallisirt und dessen Bleioxydgehalt durch Glühen ermittelt.

	I.	II.
Genommen Salz =	1,3522	1,1070
Gefunden PbO =	1,1482	0,9414
p.C. =	84,915	85,040

Der in kaltem Wasser schwerlösliche krystallinische Rückstand löste sich bis auf eine grössere Menge von Bleiglätte und kohlensaurem Bleioxyd in kochendem Wasser vollständig auf, die heissen Filtrate blieben beim Erkalten klar. Ein Theil derselben mit Salpeter zersetzt, lieferte ein Salz mit nachstehendem Bleioxydgehalte:

Genommen Salz =	1,3334
Gefunden PbO =	1,1330
p.C. =	84,970.

Hieraus folgt, dass sich sowohl die das einfach basisch essigsaure Salz enthaltende Lösung a. durch Behandlung mit Bleiglätte in zweifach basisches, so wie überhaupt das letztere Salz sich sogleich durch einen grösseren Zusatz von Bleiglätte schon im Ansatze erzielen lässt. Da sich ausserdem die bei diesen Versuchen resultirenden Bleiglätte haltenden Rückstände nach der Behandlung mit kochendem Wasser nicht lösten, die Filtrate beim Erkalten nicht trübten und die mit Salpeter gewonnenen Niederschläge sich bei der Umkrystallisation in heissem Wasserbade vollständig lösten, welches nicht hätte der Fall sein können, wenn sie gleichzeitig fünffach basisch salpetersaures Salz enthalten haben würden, so ist die Annahme, welche jedoch später noch ausführlicher widerlegt werden soll, dass sich bei dieser Behandlung mit überschüssiger Bleiglätte fünffach basisch essigsaures Salz erzeugt, nicht gerechtfertigt. Ebenso widerlegt sich hierdurch die Angabe Mitscherlich's: dass wenn man eine wässerige Lösung von drittelsaurem Salze mit überschüssigem Bleioxyde schüttelt, sich sechstel essigsaures Bleioxyd absetzt und die Flüssigkeit kaum noch Blei enthält (Gmelin 4, S. 642). Da sich nun bei dem Liebig'schen Verhältnisse von 6 Th. Blei-

zucker auf 7 Th. Bleiglätte, wie bewiesen, ausser dem zweifach essigsauren Salze aus angegebenen Gründen auch einfach basisches erzeugt, mit welch' letzterem die Flüssigkeit wegen der grossen Löslichkeit desselben in kaltem Wasser vorzugsweise gesättigt ist, so war vorauszusehen, dass dieses letztere auch immer einen Gehalt an zweifachsaurem Salze zeigen muss, indem das zweifach saure Salz in kaltem Wasser wohl schwer, jedoch nicht unlöslich ist, oder mit anderen Worten: dass die Lösung a. ein Gemenge von einfach und zweifach basischem Salze ist. Um dieses noch genauer festzustellen, benutzte ich zur Trennung beider das gefundene Verhalten des ein- und zweifach basischen Salzes zu Weingeist von 90 p.C. Die concentrirte wässerige Lösung des einfach basischen Salzes wird nämlich selbst durch einen grossen Ueberschuss von 90 p.C. Weingeist nicht gefällt, während das zweifach basische Salz in concentrirter Lösung fast schon durch sein gleiches Volumen dieses Weingeistes nach kurzer Zeit krystallinisch ausgeschieden wird. 1 Vol. der Lösung a. wurde mit dem 8—10fachen Vol. Weingeist von 90 p.C. in einer wohl zu schliessenden Flasche vermischt. Die Flüssigkeit blieb bei der Vermischung klar, trübte sich jedoch nach einigen Stunden und eine kleine Menge von Krystallen belegten die Wandungen der Flasche. Nach fünf Tagen, als keine weitere Ausscheidung mehr zu bemerken war, wurde die weingeistige Lösung von den Krystallen abfiltrirt, der Weingeist bei möglichstem Luftabschluss im Wasserbade verjagt und die mit Wasser noch verdünnte Lösung mit Salpeterlösung ausgefällt, die Fällung nach einiger Zeit im Wasserbade umkrystallisirt und die erhaltenen Krystalle erst zwischen Fliesspapier dann bei 100° C. getrocknet. Sie gaben beim Glühen folgende Resultate:

Genommen Salz	= 0,7080 Grm.	$2PbO,NO_5,HO$.
Gefunden PbO	= 0,55224 „	
p.C.	= 78,000	

Der in der Flasche gebliebene Rückstand wurde in kaltem Wasser gelöst und diese Lösung ebenfalls mit Salpeterlösung gefällt. Die wie oben gereinigten Krystalle ergaben nach dem Glühen nachstehende Resultate:

Genommen Salz = 1,1400 Grm.
Gefunden PbO = 0,9678 „ } 2[3PbO,NO_5]HO.
p.C. = 84,900.

Der nach dem Liebig'schen Verhältnisse mit Bleiglätte argestellte sogenannte Bleiessig liefert also zwei basische alze des Bleioxyds, nämlich das in der Lösung befindliche tets mit zweifach basischem Salze gemengte einfach basische alz und als schwerlöslichen Rückstand das zweifach basische alz, gemengt mit kohlensaurem Bleioxyd und den sonstigen n Wasser unlöslichen Verunreinigungen der Bleiglätte, jedoch hne einen Gehalt von fünffach basischem Salze. Zur Dartellung beider genannter Salze giebt es jedoch noch andere Vege, als der hier angegebene und gehe ich desshalb zur littheilung dieser über.

Zweifach basisch essigsaures Bleioxyd, $PbO,C_4H_3O_3 + 2PbO$.

Die Bereitung dieses Salzes wird in den chemischen Lehr- nd Handbüchern durch Vermischen einer kalt gesättigten ösung von neutralem essigsauren Bleioxyde mit $^1/_5$ ihres ol. Ammoniakflüssigkeit angegeben, wo nach ruhigem Stehen ich Krystalle aus der Flüssigkeit abscheiden. Zu diesem wecke wurden 500 C.C. einer bei mittlerer Temperatur geättigten Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyde mit 00 C.C. Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spec. Gew. in einem olben mit gutem Verschlusse kalt vermischt. Nach mehreren agen hatte sich eine reiche Krystallisation gebildet. Die er derselben stehende Flüssigkeit wurde abfiltrirt (gab mit mmon neuerdings eine Fällung), die Krystalle mit wenig stillirtem Wasser abgewaschen, auf einem Filter von Leinand gesammelt, hier scharf ausgepresst, welche Operation ne allen Verlust an Salz geschehen kann und zuletzt rischen Fliesspapier mit Hülfe der Presse getrocknet; rauf in kaltem Wasser gelöst, welches ohne Rückstand schah, filtrirt und mit Salpeterlösung ausgefällt. Der haltene Niederschlag, umkrystallisirt, lieferte Krystalle, elche nach dem Trocknen bei 100° C. folgenden Oxydgelt ergaben:

	I.	II.	III.		
Genommen Salz =	1,8264	4,4092	1,689	Grm.	$3PbO,NO_5,HO.$
Gefunden PbO =	1,5384	4,2936	1,4203	„	
p.C. =	84,232	84,255	84,091.		

Um zu ermitteln, welche Resultate zu erzielen sind, wenn man den Zusatz von Ammoniakflüssigkeit erhöht, da das Filtrat von dem ersten Versuche mit Ammoniak, wie angeführt, noch Ausscheidungen gab, wurden zu diesem Zwecke noch nachfolgende Versuche ausgeführt:

500 C.C. bei mittlerer Temperatur gesättigter wässeriger Bleizuckerlösung wurden in 125 C.C. Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spec. Gew. gegossen, nach 48 Stunden die erhaltenen Krystalle, wie oben angeführt, behandelt und ihre wässerige Lösung darauf mit Salpeterlösung ausgefällt. Das durch Umkrystallisation gereinigte Salz ergab bei der Analyse nachstehende Resultate:

Genommen Salz =	1,2660	Grm.	$2(3PbO,NO_5)HO.$
Gefunden PbO =	0,1920	„	
p.C. =	84,841.		

500 C.C. bei mittlerer Temperatur gesättigter Bleizuckerlösung auf 130 C.C. Ammon von 0,96 spec. Gew. ergab:

Genommen Salz =	3,0072	2,2552	Grm.	$2(3PbO,NO_5)HO.$
Gefunden PbO =	2,5500	1,9164	„	
p.C. =	84,796	84,977.		

500 C.C. Bleizuckerlösung auf 250 C.C. Ammoniakflüssigkeit ergab:

Genommen Salz =	1,1012	Grm.	$2(3PbO,NO_5)HO.$
Gefunden PbO =	0,9362	„	
p.C. =	85,016.		

Selbst wenn man den Zusatz der Ammoniakflüssigkeit über die Grösse des letzten Versuches erhöht, werden Ausscheidungen gewonnen, welche sich bis auf einen sehr kleinen Rückstand von kohlensaurem Bleioxyd (von einem nie fehlenden Gehalte der Ammoniakflüssigkeit an kohlensaurem Ammoniak) fast vollständig in kaltem, leichter in heissem Wasser lösen, sobald man nur die Niederschläge erst zwischen Leinwand, dann zwischen Fliesspapier scharf auspresst und an Schwefelsäure zur Entfernung des anhängenden Ammoniaks getrocknet hat. In deutlich ausgebildeten Krystallen

erhält man das zweifach basisch essigsaure Salz auf folgende Art: 100 C.C. bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Bleizuckerlösung verdünnt man mit 100 C.C. destillirtem Wasser und giesst die Mischung in 40—50 C.C. Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spec. Gew. Die ganze in einem Kolben befindliche Lösung schützt man möglichst vor Zutritt der Kohlensäure der Luft und erwärmt sie längere Zeit im Wasserbade. Schon während des Erhitzens belegen sich die Wände des Kolbens mit seideglänzenden concentrisch gruppirten Nadeln oder doch beim Erkalten der Lösung scheiden sich dieselben in reicher Menge ab. Die gut gereinigten und getrockneten Krystalle in destillirtem Wasser gelöst und mit Salpeterlösung gefällt, zeigten nachstehenden Gehalt an Oxyd:

Genommen Salz = 2,1634 Grm.
Gefunden PbO = 1,8368 „
p.C. = 84,904.

Ein geringerer Zusatz von Ammoniakflüssigkeit zu einer gesättigten Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd als dem Verhältniss von 5 : 1 entspricht, bewirkt keine Ausscheidung von zweifach basisch essigsaurem Bleioxyd, eine solche Mischung bleibt selbst nach längerem Stehen, bei völligem Luftabschlusse, vollständig klar. Sie enthält jetzt vorzugsweise einfach basisch essigsaures Bleioxyd. Eine derartige Lösung mit Salpeterlösung gefällt, den gesammelten Niederschlag abgewaschen, umkrystallisirt und die neue Krystallisation erst zwischen Fliesspapier, dann bei 100° C. getrocknet, führte zu folgendem Resultate:

Genommen Salz = 1,1850 Grm.
Gefunden PbO = 0,9243 „ } $2PbO,NO_5,HO$.
p.C. = 78,000.

Da ich bereits angeführt habe, dass die Lösung, welche man erhält, nach Vermischen von 500 C.C. neutraler gesättigter Bleizuckerlösung mit 100 C.C. Ammoniakflüssigkeit (5 : 1), wenn die Ausscheidung nach 48 Stunden durch Filtration von ihr getrennt, mit neuen Mengen von Ammoniakflüssigkeit abermals eine starke Ausscheidung giebt, so wurde ein derartiges Filtrat, so wie der entstandene Niederschlag auf vorstehende Art untersucht:

Das mit Salpeterlösung aus der Flüssigkeit gewonnene Salz ergab nach dem Glühen:

Genommen Salz = 1,1936 Grm.
Gefunden PbO = 0,9309 „ } $2PbO,NO_5,HO$.
p.C. = 77,990.

Salz aus dem Niederschlage gewonnen, ergab:

Genommen Salz = 1,0064 Grm.
Gefunden PbO = 0,8550 „ } $2(3PbO,NO_5)HO$.
p.C. = 84,956.

Ein Theil der Flüssigkeit, aus welcher das einfach basische Salz dargestellt wurde, gab mit Ammoniakflüssigkeit einen Niederschlag, bestehend aus zweifach basischem Salz nebst Bleioxydhydrat. Doch ist bei der Darstellung des zweifach basischen Salzes festzuhalten, dass es richtiger ist, die Bleizuckerlösung zum Ammoniak zu giessen, als umgekehrt, denn die ersten Antheile der Ammoniakflüssigkeit erzeugen allerdings sogleich zweifach basisches Salz, welches jedoch durch den Ueberschuss des noch unzersetzt vorhandenen neutralen Salzes in einfach basisches umgesetzt wird ($3PbO,C_4H_3O_3 + PbO,C_4H_3O_3) = 2(2PbO,C_4H_3O_3)$; ein weiterer Zusatz von Ammoniakflüssigkeit zerlegt nun wieder dieses Salz in zweifach basisches Salz und Bleioxydhydrat [$4(2PbO,C_4H_3O_3) = 2(3PbO,C_4H_3O_3) + 2PbO,HO$]. Niederschläge auf solche Art gebildet, lassen beim Auflösen in Wasser zum Theil Bleioxydhydrat zurück, während sich das zweifach basische Salz und in diesem immer etwas Bleioxydhydrat mit auflöst. Der grössere Zusatz oder vielmehr der Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit zur Lösung des neutralen essigsauren Bleioxyds bildet also kein anderes Salz, als das zweifach basisch essigsaure Bleioxyd und selbst wenn man die Mischung im Wasserbade erwärmt, ist der Erfolg derselbe, er steigert vielmehr die Ausbeute an diesem Salze und bewirkt noch weiter dessen schnellere Bildung resp. Ausscheidung, denn die mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit vermischten Lösungen, anfangs völlig klar, erstarren schon nach kurzer Zeit und reiche Mengen von zweifach basischem Salze scheiden sich krystallinisch aus. Bei einer Stärke der Ammoniakflüssigkeit von 0,96 genügen auf 100 C.C. bei mittlerer Temperatur gesättigter Bleizuckerlösung schon 36 C.C. Ammoniakflüssig-

keit, um den erwünschten Erfolg zu erzielen. Es kann ferner nicht Wunder nehmen, dass ein geringerer Zusatz von Ammoniakflüssigkeit, als angegeben, zu der Bleizuckerlösung gesetzt, einfach basisches und zweifach basisches Salz erzeugt, sobald man nur festhält, wie ich später noch ausführlicher beweisen werde, dass das zweifach basische Salz in Berührung mit neutralem essigsauren Bleioxyd, in einfach basisches Salz übergeht. Wenn also auch hier Ammoniak bei seinem Zusatze zweifach basisches Salz erzeugt, so wird dieses sogleich durch den noch unzersetzt vorhandenen Ueberschuss von neutralem Salze in leicht lösliches einfach basisches Salz zerlegt, die Flüssigkeit bleibt somit klar oder es scheidet sich zweifach basisches Salz in grösserer oder geringerer Menge aus, wenn die Quantität des zugesetzten Ammoniaks der Art getroffen war, dass nur ein kleiner Theil des neutralen Salzes unberührt blieb, der sich mit einem entsprechenden Antheile des gebildeten zweifach basischen Salzes sogleich zu leicht löslichem einfach basischen Salz umsetzt, während das in Wasser weit schwerer lösliche zweifach basische Salz auskrystallisirt. So viel steht ausser allem Zweifel, dass ein Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit in der Kälte, man mag nun die Bleizuckerlösung zum Ammoniak oder umgekehrt giessen, in einer Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd kein schwerlöslich fünffach basisch essigsaures Salz erzeugt, denn sonst hätten die zu wiederholten Malen dargestellten und mit Ammoniak gewonnenen Ausscheidungen sich nicht vollständig in kaltem und heissem Wasser so leicht lösen lassen und diese Lösungen hätten, mit Salpeterlösung zersetzt, bei der Umkrystallisation unlösliches fünffach basisches salpetersaures Bleioxyd zurücklassen müssen, welches jedoch bei Abwesenheit von Ammoniak nicht der Fall war. Diese Möglichkeit war jedoch nicht ausgeschlossen: dass die grössere Menge des sich bei der Zerlegung mit Ammoniak bildenden essigsauren Ammoniaks eine Zersetzung des zweifach basischen Salzes in fünffach basisches hier verhindern könnte.

Um über diese Frage Gewissheit zu erlangen, wurden nachstehende Versuche ausgeführt: 100 C.C. einer bei mittlerer Temperatur *gesättigten und* in einem Kolben befindlichen Lö-

sung von neutralem essigsauren Bleioxyd wurden in 36 C.C. Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spec. Gew. gegossen und die Mischung in einer luftdicht schliessenden Flasche 48 Stunden der Ruhe überlassen. Nach Ablauf dieser Zeit wurde der Niederschlag auf Leinwand gesammelt, mit kaltem destillirten Wasser abgewaschen, hier scharf ausgepresst, dann gut zwischen Fliesspapier mit Hülfe der Presse und zuletzt neben Schwefelsäure getrocknet. Das so gewonnene und gereinigte Salz ward in 200—300 C.C. heissem destillirten Wasser gelöst, filtrirt und das in einem Kolben gesammelte Filtrat mit 15 C.C. Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spec. Gew. vermischt. Es entstand hierdurch eine schwache Trübung nur von kohlensaurem Bleioxyd. War das zweifach basische Salz in der Art dargestellt, dass das Ammoniak zu dem Bleizucker gegeben wurde, so bildet sich, wie bereits mitgetheilt, zuerst einfach basisches Salz und durch den Ammoniaküberschuss zweifach basisches, nebst Bleioxydhydrat. Letzteres löst sich zum Theil in der Lösung des zweifach basischen Salzes auf und scheidet sich bei Ammoniaküberschuss wieder aus. Eine derartige Lösung giebt desshalb eine etwas stärkere Ausscheidung bei Ammoniakzusatz, der Niederschlag enthält in diesem Falle kohlensaures Bleioxyd und die Wände des Gefässes, in denen der Ammoniakzusatz geschah, belegen sich mit harten, glänzenden Körnern, welche sich unter dem Mikroskope als reguläre Oktaëder von Bleioxydhydrat zu erkennen geben. Sehr concentrirte wässerige Lösungen von zweifach basischem Salze können selbst durch Ammon dieses zum Theile ausscheiden, indem das zweifach basische Salz in Ammoniak haltendem Wasser minder löslich ist, als in reinem. Eine solche mit Ammoniak versetzte wässerige Lösung von zweifach basischem Salze wurde nach acht Tagen von dem genannten Niederschlage bei möglichstem Luftabschluss schnell abfiltrirt und in zwei Theile getheilt. Der eine Theil hiervon ward in einem Becherglase neben Schwefelsäure unter dem Exsiccator längere Zeit zur Absorption des Ammoniaks in Berührung gelassen, darauf mit Salpeterlösung ausgefällt und die Fällung, wie bereits schon öfters angeführt, gereinigt. Das gereinigte Salz ergab nach dem Glühen:

Genommen Salz = 1,3148 Grm.
Gefunden PbO = 1,1152 „ } 2(3PbO,NO_5)HO.
p.C. = 84,895.

Der zweite Theil wurde in einem Kolben mit dem doppelten bis dreifachen Volumen Weingeist von 90 p.C. vermischt, nach mehreren Tagen die Ausscheidung auf Leinwand gesammelt, ausgepresst und wiederholt zwischen Fliesspapier mit Hülfe der Presse getrocknet. In destillirtem Wasser gelöst und mit Salpeterlösung ausgefällt wurde erhalten:

Genommen Salz = 1,334 Grm.
Gefunden PbO = 1,1330 „ } 2(3PbO,NO_5)HO.
p.C. = 84,970.

Diese Lösung enthielt also, trotz des Zusatzes von Ammoniak, immer nur zweifach basisch essigsaures Bleioxyd.

Ferner wurde wieder eine Quantität nach oben gereinigten zweifach basischen Salzes (aus 100 C.C. Bleizuckerlösung) in 500 C.C. kaltem destillirten Wasser gelöst, in einen Kolben filtrirt und mit überschüssiger Bleiglätte 3 Tage auf dem heissen Wasserbade möglichst verschlossen behandelt und darauf heiss in einen neuen Kolben filtrirt. Gut verschlossen zeigte das Filtrat nach mehreren Tagen keine Ausscheidung; an der Bleiglätte selbst konnte nach der Operation keine wesentliche Veränderung wahrgenommen werden. Ein Theil dieser Lösung mit Salpeterlösung gefällt, ergab nachstehende Resultate:

Genommen Salz = 1,3864 Grm.
Gefunden PbO = 1,1770 „ } 2(3PbO,NO_5)HO.
p.C. = 84,896.

Reines, trockenes, zweifach basisches Salz (aus 100 C.C. Bleizuckerlösung) wurde in einem Kölbchen mit 36 C.C. Ammoniakflüssigkeit übergossen und wohl verschlossen 2 Tage damit in Berührung gelassen. Darauf wurde der in Ammon unlösliche Rückstand auf Leinwand gesammelt, scharf ausgepresst, zwischen Fliesspapier mit Hülfte der Presse getrocknet und das so getrocknete Salz unter dem Exsiccator neben Schwefelsäure mehrere Tage stehen gelassen, dann wurde dasselbe mit kochendem Wasser behandelt, durch welches letztere sich die grösste Menge der Verbindung auflöste und nur ein kleinerer Rückstand von gelbem krystallinischen Blei-

oxyd ungelöst zurückblieb. Das Filtrat gab mit Salpeterlösung eine reiche Ausscheidung und diese nach der Umkrystallisation ein Salz von nachstehendem Bleioxydgehalte.

Genommen Salz = 2,1758 Grm.
Gefunden PbO = 1,8484 „
p.C. = 84,953.
} $2(3PbO,NO_5)HO$.

Der vorstehende Versuch wurde nun in der Weise wiederholt, dass das feste zweifach basische Salz mit dem Ammoniak bei der Temperatur des kochenden Wassers im Wasserbade bei Luftabschluss behandelt ward. Es bildete auch hier sich gelbes Bleioxyd, während jedoch der grösste Theil der Verbindung unverändert blieb. Das mit Salpeterlösung gefällte und gereinigte Salz ergab nachfolgende Resultate.

Genommen Salz =	1,3284	2,2412 Grm.
Gefunden PbO =	1,129	1,9036 „
p.C. =	84,989	84,936.

Da die mit Salpeterlösungen erhaltenen Ausfällungen sich in heissem Wasser alle auflösten und somit keinen Gehalt an fünffach basischem salpetersauren Bleioxyd zeigten, so folgt daraus, dass das zweifach basische essigsaure Bleioxyd weder durch Ammon noch durch Bleiglätte in fünffach basisch essigsaures Bleioxyd umgewandelt werden kann und dass somit die Existenz dieses letzteren Salzes höchst zweifelhaft ist. Das zweifach essigsaure Bleioxyd, wenn es frei ist von kohlensaurem Bleioxyd, löst sich ohne Rückstand in neutralem essigsauren Bleioxyd auf und bildet einfach basisch essigsaures Bleioxyd [$3PbO,C_4H_3O_3 + PbO,C_4H_3O_3 = 2(2PbO,C_4H_3O_3)$]. Um den Beweis für diese Annahme zu führen, wurden wieder 100 C.C. bei mittlerer Temperatur gesättigter Bleizuckerlösung und 36 C.C. Ammoniakflüssigkeit in einem gut zu verschliessenden Kolben vermischt und der entstandene Niederschlag nach 24 Stunden auf Leinwand gesammelt, mit destillirtem Wasser abgespült, ausgepresst und zuletzt zwischen Fliesspapier mit Hülfe der Presse getrocknet. Die so gewonnene Salzmasse wurde in einem Kolben mit 100 C.C. derselben bei mittlerer Temperatur gesättigten Bleizuckerlösung übergossen. Das Salz löste sich bis auf einen sehr geringen Rückstand, bestehend aus kohlensaurem

Bleioxyd, vollständig schon beim Umschütteln in der Kälte, schneller beim Erwärmen der Flüssigkeit im Wasserbade. Ein Theil dieser Lösung wurde mit Salpeterlösung ausgefällt, umkrystallisirt und der Gehalt an Bleioxyd ermittelt.

Genommen Salz =	1,6152	1,3206	1,6676	0,9958	} $2PbO,NO_5,HO$.
Gefunden PbO =	1,2610	1,0306	1,3010	0,7760	
p.C. =	78,070	78,016	78,016	77,928.	

Ein anderer Theil obiger Lösung wurde mit dem zehnfachen Vol. Weingeist von 90 p.C. vermischt, die weingeistige Lösung blieb auch nach Wochen klar und lieferte den Beweis, dass sich das zweifach basische Salz nicht mehr in der Lösung vorfand, sondern mit dem neutralen allerdings sich in einfach basisches Salz umgesetzt hatte, denn sonst hätte sich das zweifach basische Salz bei dem Zusatz von Weingeist ausscheiden müssen. Die weingeistige Lösung bei möglichstem Luftabschluss in einer Retorte abgedampft und schnell filtrirt, lieferte eine Flüssigkeit, welche in sehr concentrirtem Zustande neben Schwefelsäure unter dem Exsiccator zu einer Masse feiner Nadeln von einfach basischem Salz erstarrte.

Das zweifach basische Salz in Wasser gelöst, giebt mit *chemisch reiner* Aetzkalilösung eine Fällung von Bleioxydhydrat. Verschiedene Lösungen auf diese Art zersetzt, lieferten höchst feine fast schleimige Niederschläge, welche nach gutem Auswaschen mit heissem Wasser und Trocknen bei 105° C. folgende Zusammensetzung zeigten.

Genommen Salz =	1,7004	2,1970	2,2718	1,3336 Grm.
Gefunden PbO =	1,6430	2,1230	2,1940	1,2896 „
PbO p.C. =	96,624	96,631	96,575	96,700.
HO =	0,0574	0,074	0,0758	0,0440 „
HO p.C. =	3,375	3,368	3,424	3,224.

	Mittel
PbO =	96,632
HO =	3,348
	99,980

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel 2PbO,HO, wie nachstehend sich ergiebt.

	Aeq.	In 100 Th.	Gef.
2PbO =	223,0	96,120	96,632
HO =	9,0	3,879	3,348
	232,0	99,997	99,980

Die hier für das Bleioxydhydrat aufgestellte Formel stimmt mit der von Schaffner (Ann. d. Pharm. 51, 175) angegebenen überein.

Eine reine Lösung von Aetzkali verhält sich zu einer Lösung von Bleizucker ähnlich so, wie Ammoniakflüssigkeit. Bei Zusatz von wenigen Tropfen der ersteren zu der Bleizuckerlösung entsteht eine weisse Fällung von zweifach basisch essigsaurem Bleioxyd, die jedoch beim Umschütteln wieder verschwindet, indem nämlich das gebildete zweifach basische Salz durch das noch in der Lösung im Ueberschuss vorhandene neutrale essigsaure Bleioxyd in leicht lösliches einfach basisches Salz umgesetzt wird. Giebt man zu einer solchen Lösung tropfenweise mehr Kalilösung, so tritt ein Punkt ein, sobald die Bleizuckerlösung concentrirt war, bei welchem die ganze Flüssigkeit erstarrt. Eine solche Fällung auf Leinwand gesammelt, abgewaschen und scharf ausgepresst, lieferte eine weisse Salzmasse, die sich beim Auskochen mit Wasser unter Zurücklassung von Bleioxyd zum grössten Theile löste, das Filtrat mit Salpeterlösung ausgefällt und die Fällung wie bekannt, gereinigt, zeigte folgenden Gehalt an Oxyd:

Genommen Salz	=	1,5644 Grm.	$2(3PbO,NO_5)HO$.
Gefunden PbO	=	1,3290 „	
p.C.	=	84,953.	

Bei Zusatz von Kalilösung im Ueberschusse entstand ein Niederschlag von folgender Zusammensetzung:

Genommen Salz	=	2,2260 Grm.		
Gefunden PbO	=	2,1480 „		
p.C.	=	96,496	96,496	
Wasser	=	0,078		
p.C.	=	3,504	3,504	
			100,000	= 2PbO,HO.

Allerdings bewirkt ein Ueberschuss von Aetzkalilösung viel leichter eine Umwandlung von Bleioxydhydrat in einer Bleizuckerlösung, als ein Ueberschuss von Ammoniakflüssigkeit, allein die Bildung von einfach oder zweifach basisch essigsaurem Salze, je nachdem man die Bleizuckerlösung zum Kali oder umgekehrt, in einem bestimmten Verhältnisse giesst, läuft doch in ähnlicher Art von statten.

Einfach basisch essigsaures Bleioxyd, $2PbO,C_4H_3O_3$.

Dasselbe wird in minder reinem Zustande erhalten durch Behandeln von 1 Aeq. Bleizucker mit 1 Aeq. möglichst reiner Bleiglätte. Der Bleiessig der neueren Pharmacop. besteht meist aus diesem Salze, gemengt mit etwas neutralem essigsauren Bleioxyd. Da, wie bereits gezeigt, das neutrale essigsaure Bleioxyd das zweifach basisch essigsaure Bleioxyd in einfach basisches umsetzt, so können alle diese Lösungen kein zweifach basisches Salz enthalten, sobald in ihnen die Menge des Bleizuckers nur in geringem Grade vorwaltet. Aus diesem Grunde werden auch die Rückstände bei der Behandlung von Bleizucker mit Bleiglätte um so geringer sein, je reiner die Bleiglätte selbst ist, d. h. je weniger sie kohlensaures Bleioxyd enthalten, denn chemisch reines Bleioxyd löst sich bei Abwesenheit von Kohlensäure in neutralem essigsauren Bleioxyd ohne Rückstand auf. Reiner und schneller erhält man das vorstehende Salz durch Auflösen von festem zweifach basischen Salz in einer Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd. Zu diesem Zwecke giesst man 100 C.C. (oder ein Vielfaches) einer bei mittlerer Temperatur gesättigten wässerigen Lösung von Bleizucker in einem Kolben mit 30 bis 36 C.C. Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spec. Gew. zusammen, lässt 24 Stunden stehen, bis die Ausscheidung beendet ist, sammelt den Niederschlag auf Leinwand, wäscht ihn hier zur Entfernung des gebildeten essigsauren Ammoniaks mit wenig destillirtem Wasser ab, presst das Salz zwischen Leinwand scharf aus, welche Operation wegen des Zusammenhangs des Salzes leicht ohne jeden Verlust zu bewerkstelligen ist und behandelt es zuletzt noch zwischen Fliesspapier mit Hülfe der Presse. Die ganze von dem Papiere abgelöste Menge übergiesst man in einem Kolben mit 100 C.C. einer bei mittlerer Temperatur nach oben gesättigten Bleizuckerlösung und verdünnt darauf die gut zu verschliessende Mischung mit beliebigen Mengen von destillirtem Wasser. Zu pharmac. Gebrauche dürfte nachstehende Vorschrift zur Bereitung des Bleiessigs seinem Zwecke entsprechen: 1 Theil neutrales essigsaures Bleioxyd verflüssigt man in 4—5 Theilen ausgekochtem destillirten Wasser und giebt zu dieser Lösung 2 Th.

gut ausgepresstes trockenes nach obiger Art mittelst Ammoniakflüssigkeit bereitetes zweifach basisch essigsaures Bleioxyd unter Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur hinzu, oder suche das Auflösen des festen Salzes durch gelindes Erwärmen zu beschleunigen.

Das einfach basisch essigsaure Bleioxyd ist in kaltem Wasser sehr löslich und nur seine höchst concentrirte Lösung kann zur Krystallisation gebracht werden; durch einen grossen Ueberschuss von 90 p.C. Weingeist wird es selbst aus seiner concentrirten wässerigen Lösung nicht ausgeschieden.

Wie Thenard dasselbe Salz aus der durch Kochen von 2 Th. Bleizucker mit 3 Th. Bleioxyd resultirenden Flüssigkeit in Krystallblättchen erhalten konnte, ist mir in der That nicht verständlich (Genelin, Bd. 4, S. 644). Eine Lösung von reinem Salpeter fällt aus der wässerigen Lösung des einfach basisch essigsauren Bleioxyds das dem essigsauren Salze correspondirende einfach basisch salpetersaure Salz von der Formel $2PbO,NO_5,HO$. Ferner erzeugt Ammoniakflüssigkeit im Ueberschusse in der Lösung des einfach basisch essigsauren Bleioxyds unter Luftabschluss einen Niederschlag von zweifach basischem Salze nebst Bleioxydhydrat

$$4(2PbO,C_4H_3O_3) = 2(3PbO,C_4H_3O_3) + 2PbO,HO.$$

Um den Beweis über diese Zersetzung zu führen, wurde 1 Vol. Bleiessig in einem Kolben mit 1 Vol. Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spec. Gew. vermischt und die Mischung gut verschlossen 24 Stunden der ruhigen Krystallisation überlassen. Nach Ablauf genannter Zeit ward die Fällung auf Leinwand gesammelt, mit wenig Wasser abgewaschen, dann scharf ausgepresst und zuletzt zwischen Fliesspapier und neben Schwefelsäure unter dem Exsiccator getrocknet. Beim Auflösen der Salzmasse in kaltem Wasser blieb ein Rückstand von Bleioxydhydrat öfters selbst von gelbem krystallinischen Bleioxyd; das erhaltene Filtrat mit Salpeter ausgefällt, lieferte nach Reinigung des Niederschlags ein krystallisirendes Salz von nachstehendem Bleioxydgehalte:

Genommen Salz = 1,1754 Grm.
Gefunden PbO = 0,9980 „
p.C. = 84,908.

} $2(3PbO,NO_5)HO$.

Gegenwart von essigsaurem Ammoniak verhindert die Ausscheidung von Bleioxydhydrat in der Flüssigkeit bei Zusatz von Ammoniakflüssigkeit und fördert nur die Ablagerung von zweifach basischem Salze, denn ein Theil der vorstehenden Lösung mit essigsaurem Ammoniak versetzt, lieferte durch Ammoniakflüssigkeit eine Fällung, welche sich nach der Reinigung vollständig in heissem Wasser löste. Die Mittheilung von Berzelius, dass beim Vermischen von Bleiessig mit Ammoniakflüssigkeit im Ueberschusse fünffach basisch essigsaures Bleioxyd entstünde, beruht somit auf einem Irrthum. Da, wie bereits mitgetheilt wurde, in der That ein fünffach basisch salpetersaures Bleioxyd besteht, welches gebildet wird durch Behandeln des ein- oder zweifach basisch salpetersauren Salzes durch kaustisches Ammoniak im Ueberschusse, so durfte der Analogie der Zusammensetzung der Salze nach wohl anzunehmen sein, dass das kaustische Ammoniak ebenso auf das ein- oder zweifach basisch essigsaure Salz einwirken würde. Das Verhalten des zweifach basisch essigsauren Bleioxyds zu Ammoniakflüssigkeit wurde bereits angeführt und das einfach basische essigsaure Salz bildet durch diese zweifach basisches Salz unter Ausscheidung von Bleioxydhydrat. Diese Eigenschaft des letztgenannten Salzes dürfte einen Grund mehr abgeben: die Existenz eines fünffach basisch essigsauren Salzes anzuzweifeln. Eine wässerige Lösung des einfach basischen Salzes, mit Bleioxyd oder Bleiglätte kalt oder warm behandelt, liefert zweifach basisches Salz. Zur Prüfung dieses wurden wieder 100 C.C. bei mittlerer Temperatur gesättigter wässeriger Bleizuckerlösung mit 30 bis 36 C.C. Ammoniakflüssigkeit ausgefällt, das so gewonnene Salz, wie schon bekannt, gereinigt und in 100 C.C. derselben Bleizuckerlösung gelöst. Diese Flüssigkeit wurde mit Bleiglätte im Ueberschusse in der Wärme behandelt und erstarrte in Kürze zu einer krystallinischen Masse, welche mit Wasser verdünnt, filtrirt und mit Salpeterlösung ausgefällt, ein Salz von folgendem Gehalt an Bleioxyd ergab:

Genommen Salz	= 0,7520 Grm.	$2(3PbO,NO_5)HO$.
Gefunden PbO	= 0,6390 „	
p.C.	= 84,9734.	

Halb basisch essigsaures Bleioxyd, $2(PbO,C_4H_3O_3) + PbO$.

Ausser dem ein- und zweifach basisch essigsauren Bleioxyd geben unsere chemischen Handbücher noch ein halb oder anderhalb basisch essigsaures Bleioxyd von obiger Formel an, welches durch Erhitzen von trockenem neutralen essigsauren Bleioxyd auf 280° C. unter Entbindung von Aceton und Kohlensäure zu gewinnen ist. Zu diesem Zwecke wurde umkrystallisirter trockener Bleizucker in einer Porcellanschale auf dem Sandbade bei möglichstem Luftabschluss so lange bei der Temperatur von etwa 280° C. erhalten, bis die erst flüssige Masse eben erstarrte und fest wurde. Nach dem Abkühlen wurde der feste Rückstand mit kaltem destillirten Wasser, in dem er sich ziemlich leicht bis auf einen Rückstand von Bleioxyd und kohlensaurem Bleioxyd löste, behandelt und von dem Ungelösten abfiltrirt. Das klare Filtrat wurde mit reiner Salpeterlösung ausgefällt und der hierdurch gewonnene Niederschlag, wie bekannt, gereinigt. Verschieden dargestellte Proben führten zu nachfolgenden Resultaten.

Genommen Salz =	4,963	3,2580	2,3874	1,5278	$2PbO,NO_5,HO$.
Gefunden PbO =	3,867	2,5386	1,8632	1,1908	
p.C. PbO =	77,916	77,919	78,043	77,942.	

Verschiedene neu dargestellte Proben, welche auf die Weise bereitet wurden, dass man das Erhitzen der Masse nicht unmittelbar nach dem Erstarren unterbrach, sondern die Temperatur so lange einwirken liess, bis die Masse fest und grauweiss war, zeigten sich nach dem Erkalten in kaltem destillirten Wasser minder löslich; die klaren Filtrate mit reiner Salpeterlösung ausgefällt und die Fällung gereinigt, zeigte nach verschiedenen Versuchen folgenden Gehalt an Oxyd.

Genommen Salz =	1,2362	1,4498	1,5380 Grm.
Gefunden PbO =	1,0318	1,2082	1,3073 „
p.C. =	83,470	83,346	85,000.

Während somit die kürzer erhitzten Proben dem einfach basischen Salze entsprechen, nähern sich die länger erhitzten entschieden dem zweifach basischen Salze. Die Proben, welche einen Gehalt von 77,9—78,00 p.C. Oxyd ergaben, blieben alle beim Vermischen mit 90 pretg. Weingeist selbst nach langem Stehen klar, während die anderen von 83 bis

85 p.C. Oxyd sich hierdurch trübten und Krystalle mit allen Eigenschaften des zweifach basischen Salzes ausschieden. Eine solche mit Weingeist von 90 p.C. vermischte Lösung führte zu nachstehenden Resultaten:

Das weingeistige Filtrat wurde bei möglichstem Luftabschluss auf dem Wasserbade verdampft, mit Wasser verdünnt, filtrirt und mit reiner Salpeterlösung ausgefällt, umkrystallisirt und das gewonnene Salz bei 100° C. getrocknet.

Genommen Salz = 1,1316 Grm.
Gefunden PbO = 0,8826 „
p.C. PbO = 77,995.
} $2PbO,NO_5,HO$.

Der in Weingeist unlösliche krystallinische Rückstand wurde in Wasser aufgelöst, filtrirt und das erhaltene Filtrat mit Salpeterlösung ausgefällt. Die durch Umkrystallisation gereinigten und bei 100° C. getrockneten Krystalle ergaben nach dem Glühen folgenden Gehalt an Oxyd:

Genommen Salz = 0,3490 Grm.
Gefunden PbO = 0,2964 „
p.C. PbO = 84,929.
} $2(3PbO,NO_5)HO$.

Eine neue bei 280° C. dargestellte Schmelze wurde nach dem Erkalten fein zerrieben und mit Weingeist von 90 p.C. ausgezogen. Das weingeistige Filtrat wurde bei möglichstem Luftabschluss in einer Retorte auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand mit Wasser verdünnt, filtrirt und das Filtrat mit Salpeterlösung ausgefällt. Das so gewonnene und bei 100° C. getrocknete Bleisalz liess nach dem Glühen folgenden Rückstand an Bleioxyd:

Genommen Salz = 1,2320 Grm.
Gefunden PbO = 0,9596 „
p.C. PbO = 77,890.
} $2PbO,NO_5,HO$.

Der in kaltem Weingeist unlösliche Rückstand von grauweissem krystallinischen Ansehen wurde zwischen Fliesspapier scharf getrocknet, darauf in kochendem Wasser gelöst, filtrirt und mit Salpeterlösung ausgefällt. Das umkrystallisirte und bei 100° C. getrocknete Salz ergab nach dem Glühen nachstehenden Gehalt an Oxyd.

Genommen Salz = 1,7596 Grm.
Gefunden PbO = 1,4836 „
p.C. PbO = 84,315.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass man beim Erhitzen von Bleizucker auf 280° C. bis zum Erstarren unter Entbindung von Aceton und Kohlensäure einen festen Rückstand erhält, der beim Auflösen in Wasser entweder, je nach der Dauer des Erhitzens, vorzugsweise aus einfach basischem oder zweifach basischem Salze oder aus einem Gemenge beider in wechselndem Verhältnisse besteht. War das Erhitzen der Schmelze früher unterbrochen und enthält dieselbe neben gebildetem zweifach basischen Salze noch unzersetztes neutrales Salz, so wäre die Bildung des einfach basischen Salzes beim Auflösen der Masse in Wasser erklärlich, da, wie früher gezeigt, das zweifach basische Salz mit neutralem, sich in einfach basisches Salz umsetzt. Wird hingegen das Erhitzen der Schmelze weiter getrieben, so findet eine reichere Bildung von zweifach basischem Salze statt, unter gleichzeitigem Auftreten einer grösseren Menge von in Wasser unlöslichem Bleioxyd und kohlensaurem Bleioxyd. Jedenfalls steht nach diesen Resultaten zu bezweifeln, dass beim Erhitzen von Bleizucker bei der Temperatur von 280° C. eine eigene Verbindung in Form von einem halb basisch essigsauren Bleioxyd gewonnen wird und dürfte das Verhalten der Schmelze zu Weingeist von 90 p.C., so wie deren wässerige Lösung zu Weingeist von solcher Stärke viel eher für die Ansicht sprechen, dass nach dieser Operation Gemenge von ein- und zweifach basischem Salze entstehen, die man bis jetzt der Analyse ungetrennt unterzogen hat. Die Angaben über die Eigenschaften des sogenannten halb basisch essigsauren Bleioxyds weichen selbst wesentlich von einander ab, denn während Liebig (S. 159) und Payen die Krystalle dieses Salzes als perlmutterglänzende in Alkohol und Wasser leicht lösliche Blätter beschreiben (wahrscheinlich: $2PbO,C_4H_3O_3$) giebt R. Schindler wieder an, dass die gesättigte wässerige Lösung des Salzes durch ihr halbes oder doppeltes Volumen Weingeist Krystalle ausscheidet (wahrscheinlich: $3PbO,C_4H_3O_3$).

Fassen wir die in vorstehender Arbeit erlangten Resultate über die basisch essigsauren Salze zusammen, so ergeben sich daraus folgende Thatsachen:

1) Wir kennen mit Sicherheit bis jetzt nur 3 Verbindungen des Bleioxyds mit der Essigsäure, nämlich:

Das neutrale essigsaure Salz mit der Formel $PbO,C_4H_3O_3$.
Das einfach basische Salz mit der Formel $2PbO,C_4H_3O_3$.
Das zweifach basische Salz mit der Formel $3PbO,C_4H_3O_3$.

} wasserfrei angenommen.

2) Das einfach basische Salz wird erhalten durch Behandlung von Bleioxyd (Bleiglätte) mit überschüssiger Bleizuckerlösung oder von 1 Aeq. des ersteren mit mindestens 1 Aeq. des letzteren. Ferner durch unvollständige Zersetzung von neutralem essigsauren Bleioxyd mit Ammoniakflüssigkeit, reiner Kali- oder Natronlauge oder durch Auflösen von zweifach basischem Salze in einer Auflösung von neutralem essigsauren Bleioxyd.

3) Das zweifach basische Salz wird erhalten durch Behandeln von Bleizuckerlösung mit einem Ueberschusse von Bleioxyd oder Bleiglätte und zwar in dem Verhältnisse von 1 Aeq. des ersteren auf mindestens 2 Aeq. des letzteren bei Anwendung von chemisch reinem Bleioxyd; bei Verbrauch von Bleiglätte auf 1 Aeq. Bleizucker nahe 3 Aeq. Bleiglätte. Ferner durch Eingiessen einer Lösung von Bleizucker in überschüssige Ammoniakflüssigkeit.

4) Ein fünffach basisch essigsaures Bleioxyd existirt nach den bis jetzt bekannt gewordenen Methoden nicht und alle Niederschläge, welche man für eine derartige Verbindung hielt, waren sicherlich nur Gemenge von Bleioxyd mit zweifach basisch essigsaurem Salze, wie dieses aus der Zersetzung des Bleiessigs durch Ammoniakflüssigkeit nach den Angaben von Berzelius erhellt.

5) Bei Zersetzung des Bleizuckers durch Schmelzen desselben in Temperaturen zwischen 270—280° C. erhält man unter Entweichen von Aceton und Kohlensäure nicht halb basisch oder anderhalb basisch essigsaures Bleioxyd, sondern Schmelzrückstände, welche je nach der Dauer des Erhitzens, vorzugsweise *aus einfach* oder zweifach basischem Salze oder

aus einem Gemenge beider in wechselndem Verhältnisse bestehen.

6) Der durch Zersetzung der wässerigen Lösung des einfach oder zweifach basisch essigsauren Salzes mittelst reiner Kali- oder Natronlauge erhaltene Niederschlag besteht aus Bleioxydhydrat und zwar in dem Verhältnisse von 2 Aeq. Bleioxyd auf 1 Aeq. Wasser.

LXXXVIII.

Ueber die Phosphornebel.

Von

Dr. Werner Schmid.

Es herrscht über die Natur der Nebel, welche Phosphor an der Luft verbreitet, noch immer eine Ungewissheit, indem dieselben bald als Phosphorverbindungen, bald als Wasserstoffhyperoxyd, bald als salpetrigsaures Ammon aufgefasst wurden. Eine genauere Untersuchung, die ich darüber anstellte und in welcher Herr Geh. Hofrath Prof. Dr. R. Fresenius mich auf's Freundlichste unterstützte, hat mir in Bezug auf das Verhalten des Phosphors in Gasen viele mit dem bisher Angenommenen übereinstimmende, viele davon differirende Resultate, für die speciell vorliegende Frage aber die Thatsache ergeben, dass zwar alle genannten Stoffe in den Nebeln enthalten sein können, die eigentliche Ursache der Nebelbildung aber — vollkommen congruent mit den Schrötter'schen Ermittelungen des Phosphorleuchtens — in derjenigen von Säuren des Phosphors zu suchen ist.

1) In allen Gasen verdampft Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur. Die indifferenten Gasströme (so Stickstoff, Kohlensäure, Wasserstoff) reissen so bedeutende Mengen von Phosphordampf mit sich, dass das Element mit Leichtigkeit in vorgeschlagenem Schwefelkohlenstoff aufgefangen und daraus isolirt werden kann. Ist das Gas vollkommen rein, also z. B. Wasserstoff aus reinem Zink und reiner Schwefelsäure entwickelt, durch Quecksilberchlorid, Kali, Schwefelsäure und alsdann in einer und derselben Röhre über glühen-

des metallisches Kupfer und Phosphor geleitet und durch Schwefelsäure gesperrt, so tritt so wenig als Leuchten jemals Nebel auf.

2) Spuren von Sauerstoff dagegen, also z. B. durch Weglassung des glühenden Kupfers, bringen wie das Leuchten, so auch die Nebel hervor, obwohl man immer noch in einem solchen Gase die grössten Phosphormengen ohne Gefahr liegen lassen und selbst schmelzen kann und auch die bei gewöhnlicher Temperatur übergehenden Säuremengen gegen die des Phosphordampfes sehr unbedeutend sind; es zeigt sich bei diesem Versuche das bekannte Verhalten, dass bei plötzlicher Verstärkung des Stromes die Nebel momentan zunehmen und dabei ist zugleich zu bemerken, dass diese selbst bei tagelangem Gehen des Gasstromes nicht aufhören, andererseits, dass sowohl in diesem wie in dem vorhergehenden Versuch beim Austritt der Gase in die freie Luft sehr starke Nebel eintreten, sowie diese in den folgenden Versuchen beim Austritt sich bedeutend verstärkt zeigten, ein Beweis, dass im Vorliegenden der Phosphordampf, welcher sich sehr leicht durch Wassersperrung durchdrängt, weitaus vorherrscht und im Momente des Zusammentretens mit Sauerstoff Nebel bildet und leuchtet.

In den beiden angegebenen Versuchen kann nun selbstverständlich die Nebelbildung (wie das Leuchten) nur als Oxydationsprocess des Phosphordampfes angesehen werden; die einmal gebildeten nicht mehr leuchtenden Nebel sind das Product und enthalten in den fraglichen Versuchen, wie gesagt, noch freien Phosphordampf; Activirung des Sauerstoffs resp. Ozonbildung war hier niemals nachzuweisen.

3) Ich habe hierauf die Action zwischen reinem Sauerstoff und Phosphor studirt. Reiner durchsichtiger Phosphor wurde bei Sommerwärme 24 Stunden über Schwefelsäure im Kohlensäuregas getrocknet und in eine beiderseits mit Schwefelsäure abgesperrte, vollkommen getrocknete und auf gewöhnlicher Temperatur erhaltene U förmige Röhre gebracht und mit einen Gasometer verbunden, aus welchem Sauerstoff durch Jodkalium, Kali, Schwefelsäure, dann zur Prüfung nochmals durch Jodkaliumstärke getrieben wurde; es traten

Nebel auf, die in Richtung des Gasstromes durch mehrere Röhren passirten, wogegen das Leuchten sich nur in einer um den Phosphor beschränkten Atmosphäre zeigte; dabei ergab sich niemals Ozon, niemals Antozon.

4) Wenn man einen Sauerstoffgasometer zuerst mit den erforderlichen Reinigungsapparaten, alsdann mit einem Phosphor und reines ausgekochtes destillirtes Wasser enthaltenden Kolben verbindet und aus diesem das Wasser so weit abfliessen lässt, dass der Phosphor halb von Wasser bedeckt ist, so treten bei gewöhnlicher Temperatur wiederum Nebel auf, die theilweise von Wasser absorbirt werden, aber zunächst, auch wenn der Phosphor vollkommen blank ist, kein Ozon enthalten, wie sich auch im Phosphorkolben zunächst wohl ein sonderbar riechendes Gas, aber kein Ozon und kein Antozon (Wasserstoffhyperoxyd) findet; das Phosphorgefäss enthält dann phosphorige Säure in Lösung, das Absorptionsrohr vorwiegend Phosphorsäure. Es tritt nun ein zweites Stadium ein: der Phosphor beginnt zu schmelzen und entzündet sich wenn man nicht abkühlt; gleichzeitig entwickelt sich Ozon und geht mit den Nebeln der Phosphorsäure (niemals phosphorige) über, während das Wasserstoffhyperoxyd ausschliesslich im Phosphorkolben bleibt.

5) Wird Phosphor mit vollkommen ammonfreier feuchter Luft in Contact gebracht, so ist die Einwirkung eine ungleich raschere; die Nebel sind stark; Ozon und Antozon entstehen sehr schnell; im Phosphorkolben ist Ozon, Wasserstoffhyperoxyd und Ammonsalz mit den gewöhnlichen Reagentien nachweisbar; mit den Nebeln fortgeführt werden Phosphorsäure und Ozon, keine phosphorige Säure, kein Wasserstoffhyperoxyd, kein Ammon; die Ozonisation ist leicht und ungefährlich.

Aus den vorstehend aufgeführten Versuchen ergeben sich in Bezug auf die Nebel, das Leuchten und die Sauerstoffpolarisation folgende Schlüsse:

1) Die Phosphornebel, wie das Leuchten, entstehen durch Oxydation des durchsichtigen Phosphordampfs; sie sind, da wo sie entstehen, sich oxydirender und dadurch leuchtender

Phosphor; einmal entstanden, sind sie in Sauerstoff oder in einem indifferenten Gas suspendirte Phosphorsäure, unter Umständen (4) noch mit phosphoriger (?) Säure oder (2) mit freiem Phosphor gemengt; die Natur der Nebel ist lokal different, je nach den Mengenverhältnissen zwischen Phosphor und Sauerstoff; das Leuchten, sowie die Nebelbildung, ist in abgesperrten Gasen um so verbreiteter, je verdünnter der Sauerstoff.

2) Der Phosphor bildet direct mit freiem Sauerstoff Nebel und leuchtet; er bedarf dazu keines Wassers; die Nebelbildung ist nicht von Wasserzersetzung und nicht von Wasserbindung (HO_2) bedingt.

3) Wasserstoffsuperoxyd und salpetrigsaures Ammon sind nur zufällige Bestandtheile der Nebel.

4) Polarisation des Sauerstoffs und Nebelbildung (Leuchten) sind nicht gleichzeitige Processe (4); jedenfalls bedingen sie sich nicht (3).

5) Die Polarisation — und bei ihr entstehen immer Ozon und Antozon gleichzeitig — erfordert Wasser.

6) Der Geruch der „Phosphorluft“ rührt sehr oft nicht von Ozon, sondern von Phosphordampf, muthmasslich im Oxydationsacte, her.

7) Durch die schnelle Verbrennung des Phosphors in freier Luft bei hoher Temperatur entsteht nicht nur Phosphorsäure, d. h. es lassen sich in dem aufsteigenden Rauche stets noch Spuren von phosphoriger Säure nachweisen und man darf doch wohl, zumal PO_3 höchst leicht verbrennlich, annehmen, dass das erste Product der raschen Verbrennung PO_3, dagegen PO_5 das zweite ist.

Nach meiner Ansicht verhält sich's mit der langsamen Verbrennung ganz ebenso; in dem Phosphor und Wasser enthaltenden Kolben findet sich phosphorige Säure geschützt in Lösung; die Vorlage enthält nur Phosphorsäure oder doch so wenig phosphorige, dass sich diese als aus dem bis dahin übergegangenen und erst hier oxydirten Phosphor ableiten lässt. Da nun das Leuchten selbst dann stattfindet, wenn (wie im Wasserstoff) noch freier Phosphor übergeht und ein Leuchten nur in der Nähe der Phosphorstücke gesehen wird,

wo also der Phosphordampf vorwiegt, so dürfte wohl anzunehmen sein, dass das Leuchten der Bildung des niederen Oxyds und nicht derjenigen der Phosphorsäure zukommt.

8) Ich kann nicht umhin, aus meinen Versuchen noch Etwas zu ziehen, was auf die Polarisationstheorie an und für sich Bezug hat. Der Versuch ergiebt, dass die Ozonisation Wasser erfordert; Phosphor und Wasser wirken aber bei gewöhnlicher Temperatur, wie ich mich überzeugt habe, nicht auf einander; mit der Behauptung, dass Phosphor bei Gegenwart von Wasser Sauerstoff ozonisire, spricht man blos ein Factum aus — die Begriffe von Disponirung oder Contact noch mit hineinziehend. Die Phosphorsäure ozonisirt Luft nicht. Es ist daher möglich, dass gar nicht der Phosphor ozonisirt, sondern dass dieser Process die Folge einer Reaction eines Phosphoroxyds und des Wassers ist, eine Auffassung, die auch darin Begründung findet, weil Ozon nur bei einem gewissen Verhältniss des Ueberschusses von Phosphordampf statt hat und über die ich so eben neue Versuche anstelle.

Wiesbaden, 7. August 1866.

LXXXIX.

Ueber die Gase, welche durch Erhitzen von trockenen Körpern entfernt werden können.

Von

Dr. E. Blumtritt.

(Aus den Mittheilungen von der landwirthschaftlichen Versuchsstation an der Universität Jena.)

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Reichardt unternahm ich es, verschiedene trockene Substanzen auf die von denselben absorbirten oder verdichteten Gase zu untersuchen.

Regnault benutzte für den Zweck der Bestimmung der in Wasser gelösten Gase ein mit Wasser vollständig erfülltes und ebenso mit Gasentwickelungsrohr versehenes Gefäss, und leitete die Gase unter Quecksilber.

Aehnlich wurden, nur unter Wasser, die ersten Versuche

hier ausgeführt, da es zunächst galt, passende Apparate erst aufzufinden.

Ein Kolben wurde nach Eintragen der Substanz sogleich mit gekochtem und wieder erkaltetem Wasser gefüllt, ebenso das Gasentwickelungsrohr, pneumatische Wanne und Eudiometer.

Gewöhnliches Brunnenwasser, durch längeres Kochen von Luft und durch Filtriren von sonstigen Verunreinigungen befreit, wurde in gut schliessenden Gefässen aufbewahrt, sehr oft erneut und womöglich nur aus vollständig gefüllten Flaschen entnommen.

Die ersten und vorläufigen Versuche wurden mit Gas in verschiedenem Grade der Zertheilung angestellt. Die Substanz wurde in bestimmter Menge in den Kolben gegeben und sofort Wasser aufgefüllt. Hierbei zeigte sich der Umstand, dass schon beim Füllen des Kolbens mit Wasser Gas von der Substanz entwich, verdrängt wurde, bevor der Schluss des Apparates bewerkstelligt werden konnte. Dieses beim Uebergiessen der Substanz mit Wasser und bei öfterem Umschütteln entweichende Gas konnte mit Genauigkeit nicht bestimmt werden und ging deshalb verloren. Die so mit Wasser vollständig erfüllte Flasche von circa 250 C.C. Inhalt wurde darauf vorsichtig durch den die Gasentwickelungsröhre enthaltenden Kork verschlossen, so dass letztere sich gleichzeitig mit Wasser erfüllte und sofort unter das Eudiometer eingeführt werden konnte. Sodann wurde allmählich steigernd bis zum Sieden erhitzt und so lange fortgefahren, als noch Gasblasen in die Messröhre eintraten.

Die Entwickelung der Gase beginnt sehr bald bei dem Erwärmen, lebhafter bei beginnendem Kochen, und musste letzteres verschieden lange ($^1/_4$—$^1/_2$ Stunde) unterhalten werden, bis die Austreibung von Gasen beendet war, oder nur verschwindend kleine Mengen noch sich zeigten.

Die Resultate dieser Untersuchungen mögen jedoch übergangen werden, obgleich sie eine geraume Zeit in Anspruch nahmen, um die Unzulänglichkeit derselben ein Mal klar zu machen und eine andere Methode gründen zu helfen. Die Analysen erstreckten sich auf Glas und Sand in verschiedener

Feinheit der Zertheilung, auf Thon und kohlensauren Kalk. Bei den letzteren, specifisch leichteren und fein zertheilten Stoffen trat ferner der Uebelstand ein, dass immer Theile der Substanz mit übergerissen wurden und zur Verstopfung der Gefässe führten.

Eine weitere grosse Unannehmlichkeit entstand durch ungemein häufige Zertrümmerung der Kolben, selbst bei vorsichtigster allmählicher Erwärmung über freiem Feuer, im Sandbade, oder im Paraffinbade. Gewöhnlich sprangen die Kolben nach 2- oder 3maligem Gebrauche, und wurden so eine ganze Reihe verunglückter Versuche zu Wege gebracht.

Diese Umstände vereint gaben schliesslich Veranlassung, die ganze Methode zu verändern. Das als Sperrflüssigkeit angewendete Wasser war, wie schon einmal erwähnt, kochend heiss in entsprechende Gefässe filtrirt und unter gutem Schluss aufbewahrt worden. Immerhin war es geboten, dieses selbst einmal direct auf etwa noch entweichende Gase zu untersuchen, analog wie Regnault die Absorptionsfähigkeit des Wassers für atmosphärische Luft, in gleichem Apparate, durch Kochen desselben bestimmte.

1000 Th. gekochtes und so geschlossen wieder erkaltetes Wasser gaben 5,95 C.C. Gas.

100 Volumina des Gases bestanden aus:

25,56 Sauerstoff
74,44 Stickstoff
100,00

1000 Th. ganz frisch destillirtes Wasser ergaben auf gleiche Weise:

1. 12,7 C.C. Gas,
2. 14,2 C.C. Gas;

dieselben bestanden in 100 Volumtheilen aus:

1. 38,46 Sauerstoff, 61,54 Stickstoff,
2. 29,06 Sauerstoff, 70,94 Stickstoff.

Bei den letzten Versuchen differiren die Resultate sehr bedeutend, ergaben jedoch beide eine stärkere Absorption von Sauerstoff gegenüber dem gewöhnlichen gekochten Wasser.

Besonders die hierdurch gewonnene Einsicht in das schwankende Verhalten des Wassers und den Gehalt an

Gasen, sowie die Ueberzeugung, dass so gewonnene Resultate mit andern Substanzen höchst relativ ausfallen müssen, drängten immer mehr zu einer anderen Methode.

Alle diese Uebelstände wurden durch den vom Herrn Prof. Reichardt construirten Quecksilberapparat vollständig beseitigt.

Sperrflüssigkeit Quecksilber. Der Apparat besteht aus einem zur Aufnahme der Substanz bestimmten Röhrchen, geschlossen durch einen doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen, welcher in seiner Durchbohrung einmal ein Gasentwickelungsrohr, anderntheils eine Kugelröhre trägt, in der sich ein am unteren Ende mit etwas Wachs versehener Eisendraht befindet.

Die beim Gebrauch des Apparates nothwendig werdenden Manipulationen sind folgende: nachdem das Gewicht des leeren Röhrchens bestimmt worden ist, wird die zu untersuchende Substanz in dasselbe eingefüllt, und durch Aufklopfen des Röhrchens möglichst dicht vereint. Die zweite Wägung ergiebt durch Gewichtszunahme die angewandte Substanzmenge. Hierauf wird ein Stückchen feines Eisendrahtnetz genau der Oeffnung der Röhre entsprechend geschnitten und der Substanz aufgedrückt; es verhindert dasselbe das Uebergehen von Substanztheilchen beim Erhitzen. Durch Aufsetzen des Kautschukpfropfens auf das Röhrchen wird sodann der Schluss und die Zusammensetzung des Apparates vollendet.

Nachdem nun das Röhrchen wie die Kugelröhre passend befestigt wurden, füllt man die vorerst durch den Eisendraht geschlossene Kugelröhre theilweis mit Quecksilber und bringt das Entwickelungsrohr unter Quecksilber. Durch Emporziehen des Drahtes füllt das Quecksilber zunächst den Raum über der Substanz im Röhrchen und sodann das Entwickelungsrohr an, und treibt so die vorhandene Luft vollständig aus. Es ist hierbei zu beachten, dass der Schluss wieder erfolgt ist, bevor sich die Kugelröhre völlig entleert, da sonst durch dieselbe wieder Luft in den Apparat eindringt. Nach Austreibung der Luft wird die Entwickelungsröhre mit dem Eudiometer in Verbindung gesetzt. Die Erhitzung der im

Röhrchen befindlichen Substanz geschieht in einem mit Paraffin gefüllten Tiegel und wurde die Temperatur bis auf 140° C. gesteigert, d. h. bis zur anfangenden Dampfentwickelung des erhitzten Paraffins.

Der Versuch ist beendet, wenn das in der Substanz gewöhnlich enthaltene Wasser nicht mehr in Dampfform, sondern in Tropfen übergeht, wenigstens wurde bei keinem Versuche eine spätere Gasentwickelung noch beobachtet.

Um das Verhalten des Quecksilbers beim Erwärmen festzustellen, wurde der Apparat ein Mal nur mit Quecksilber gefüllt und im Paraffinbade längere Zeit, wie angegeben, erhitzt; es ergab sich hierbei, dass Quecksilber kein Gas entwickelte, somit ohne alles Bedenken als Sperrflüssigkeit verwendet werden konnte. Die Versuche wurden zunächst unmittelbar den früheren angereiht.

Thon. Derselbe wurde fein zerrieben angewendet in der hier gewöhnlichen kalkhaltenden Form.

I. 17,400 Grm. lufttrockener Thon gaben 8,6 C.C. Gas bei 704,837 Mm. Druck und 18° C.

$$8{,}6 + H = 14{,}4 \text{ C.C.}$$
$$\text{nach dem Verpuffen } 8{,}8 \text{ C.C.}$$
$$5{,}6 \qquad \frac{5{,}6}{3} = 1{,}86 \text{ C.C. O.}$$

Da diese Versuche von nun an mit weit grösserer Sicherheit und Genauigkeit ausgeführt werden konnten, so wurde selbstverständlich die Beobachtung von Druck und Temperatur gleichzeitig und stets in Rechnung gebracht, und finden sich diese Angaben überall angefügt. Die Berechnung auf Normaldruck und Temperatur 0,760 M. B. und 0° C., sowie die Bestimmung des Druckes in der Gasmessröhre, geschahen sämmtlich nach der Angabe und der tabellarischen Zusammenstellung in Bunsen's „gasometrischen Methoden", und wurde bis jetzt nur von dem Ablesen mit Fernrohr und dem weiter greifenden, umständlichen Verfahren der Bestimmung der Gasmengen abgesehen, da diese Genauigkeit weit mehr Zeit beansprucht hätte, ohne hier eine wünschenswerthe grössere Bestimmtheit angeben zu können.

Die folgenden tabellarischen Ueberblicke beziehen sich

demnach stets auf trocknes Gas bei Normaldruck und 0° Temperatur.

Gleichzeitig gestattete Quecksilber die Ermittelung noch anderweitiger Gasarten, und so wurde vorerst hier namentlich auf Kohlensäure Rücksicht genommen, da diese ein überall verbreiteter Bestandtheil der Atmosphäre ist und wichtig in der vielfachsten Beziehung der chemischen Thätigkeit in der Natur.

Die Kohlensäure wurde durch Absorption mittelst sehr concentrirter Kalilauge ermittelt und sehr häufig nach beendeter Kohlensäure-Absorption noch Pyrogallussäure zugefügt, um nochmals den Sauerstoff zu erhalten oder wie bei folgenden Versuchen es sich zeigen wird, namentlich die Abwesenheit desselben zu bestätigen.

II. 16,900 Grm. Thon gaben 16,6 C.C. Gas bei 218,837 Mm. Druck und 22° C.

Kohlensäure: Durch Absorption mit Kalilauge verschwanden 2,4 C.C.

Es ergaben somit

	100 Grm. der Substanz an trocknem Gas bei Normaldr. u. Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus		
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure
I.	42,01	21,94		
II.	23,78		63,61	14,45

Zusammenstellung in durchschnittlichen Zahlenwerthen. Aus 100 Grm. nicht präparirtem Thone wurden 73,82 C.C. feuchtes Gas bei 461,837 Mm. Druck und 20° C. erhalten = 32,89 C.C. trocknem Gas bei Normaldruck und Temperatur.

100 Volumina des Gases bestehen aus:

21,94 Sauerstoff
63,61 Stickstoff
14,45 Kohlensäure
100,00

Infolge der sowohl den alkalischen und anderen Erden, als auch den Verbindungen derselben allgemein zuerkannten Wichtigkeit bei der Salpetersäurebildung, sowie in Berücksichtigung der bedeutenden Bindungsfähigkeit dieser Bodenbestandtheile für Wasser und Ammoniak, erschien auch die Bestimmung des Ammoniaks und der Salpetersäure geboten.

Die Salpetersäure wurde nach dem Verfahren von Siewert bestimmt, welches bekanntlich auf Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak beruht. Wir entnehmen die Angabe desselben dem „Lehrbuch der quantitativen Analyse" von Fresenius.

S. 431 heisst es daselbst:

„Siewert wendet auf etwa 1 Grm. Salpeter 4 Grm. Eisen und 8—10 Grm. Zinkfeile an, ferner 16 Grm. festes Kalihydrat und 10 C.C. Alkohol von 0,825 spec. Gew. Durch die Anwendung des Alkohols wird die Gefahr des Uebersteigens der siedenden Flüssigkeit beseitigt. Der von ihm benutzte Apparat besteht aus einer 300 bis 350 C.C. fassenden Kochflasche mit Entwickelungsrohr. Letzteres führt zu einem Kölbchen, welches die titrirte Säure enthält, und durch eine an beiden Enden schief abgeschnittene Röhre mit einem zweiten verbunden ist. Eine aus dem zweiten Kölbchen führende Schenkelröhre dient während der Operation zum Einführen eines Lakmuspapierstreifens, nach derselben dazu, um die in den Kölbchen enthaltenen Flüssigkeiten beliebig aus dem einen in das andere überführen zu können.

Nach Zusammenfügung des Apparates kann man die Gasentwickelung sich erst in der Kälte vollenden lassen, oder dieselbe gleich von Anfang durch eine kleine Flamme verstärken. Nach Verlauf einer halben Stunde beginnt das gebildete Ammoniak in dem Maasse überzugehen, als der Alkohol abdestillirt. Sobald der Letztere völlig aus dem Entwickelungskolben entfernt ist, erhitzt man — um die letzten Spuren Ammoniak auszutreiben — sehr vorsichtig, bis sich Wasserdämpfe im Entwickelungsrohre zeigen, oder man giesst schnell noch ein oder zweimal 10—15 C.C. Alkohol in den Entwickelungskolben nach und destillirt dieselben wieder ab."

Um Ammoniak und Salpetersäure in derselben Substanzmenge zu bestimmen, wurde nach Angabe von Reichardt die Substanz zunächst nur mit Kalihydrat und Alkohol zusammengebracht, und erst nachdem das Ammoniak ausgetrieben und neue Säure vorgeschlagen worden war, wurde nach Siewert's Angabe Eisen und Zinkfeile zugesetzt.

Das Erhitzen der Kochflasche geschah anfänglich im

Sandbade. Die zu hohe und ungleichmässige Erwärmung desselben veranlasste jedoch unaufhörlich ein so bedeutendes Stossen der Substanz, dass das leichtmögliche Uebergehen von Kalitheilchen in den mit titrirter Säure gefüllten Kolben das Gelingen des Versuchs jeden Augenblick in Frage stellte. Bei Vertauschung des Sandbades mit dem Wasserbade wurde dieser Uebelstand völlig beseitigt.

Nach Beendigung des Versuchs wurde die noch freie Säure durch Titriren bestimmt. Zur Neutralisation des sich entwickelnden Ammoniaks wurde Normalschwefelsäure und zur Saturation der überschüssigen Säure $^1/_{10}$ Normalnatronlauge verwendet.

Zunächst wurde nun das im rohen Thone enthaltene Ammoniak nach Herrn Prof. Reichardt's Angabe bestimmt und kamen hierzu 16 Grm. Substanz zur Verwendung. Nach Austreibung des Ammoniaks wurden die vorgeschlagenen 10 C.C. Normalschwefelsäure auf 200 C.C. verdünnt. Den Titrirversuchen zufolge entsprachen 2 C.C. dieser Flüssigkeit 0,9 C.C. $^1/_{10}$ Normalnatronlauge, diess ergiebt 0,132 p.C. *Ammoniak.*

Salpetersäure konnte nicht nachgewiesen werden.

Kohlensaurer Kalk (Kreide). Hierzu wurde gewöhnliche Schlemmkreide des Handels benutzt:

I. 10,930 Grm. Substanz ergaben 10,4 C.C. Gas bei 417,953 Mm. Druck und 18,2° C.

Kohlensäure: Nach Zulassung von Kalilauge erfolgte keine Absorption.

Sauerstoff: War durch Absorption mit Pyrogallussäure nicht nachweisbar, jedoch zeigte sich eine geringe Bildung von Rothgerbsäure.

II. Ferner gaben 13,450 Grm. Substanz 15,2 C.C. Gas bei 310,358 Mm. Druck und 21,5° C.

Die erhaltene Gasmenge konnte nach Zulassung des entsprechenden Volums Wasserstoffgas durch den elektrischen Funken nicht entzündet werden; somit war Sauerstoff, wenn überhaupt nur in äusserst geringer Menge vorhanden, und erhalten wir hierdurch die Bestätigung des bei Versuch I durch Pyrogallussäure gewonnenen Resultats.

	100 Grm. der Substanz gaben an trocknem Gas bei Normaldruck und Temperatur	100 Volumina des Gases bestehen aus		
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure
I.	47,11	0	100	0
II.	39,85	0	100	0

Es hatte somit diese Kreide ausschliesslich Stickstoff absorbirt. Dieses merkwürdige Resultat findet durch frühere Versuche, welche bei Verwendung des Wassers als Sperrflüssigkeit angestellt wurden, volle Bestätigung.

Es ergaben 100 Grm. Substanz durchschnittlich 10 C.C. Gas; jedoch konnte bei vier sich folgenden Versuchen, nach Zufügung von Wasserstoffgas zu den erhaltenen Gasmengen, ein explosives Gasgemenge nicht erhalten werden.

Zur Bestimmung des in der Kreide enthaltenen Ammoniaks wurden 10 Grm. Substanz verwendet und nach Beendigung des Versuchs die vorgeschlagenen 10 C.C. Normalsäure auf 200 C.C. verdünnt. 2 C.C. der so erhaltenen Flüssigkeit bedurften 0,8 C.C. $^1/_{10}$ Normalnatronlauge zur Saturation; diess entspricht einem Procentgehalt von 0,425 p.C. Ammoniak.

Die Untersuchung derselben Substanz auf Salpetersäure ergab nur ein negatives Resultat, denn 2 C.C. der auf 254 C.C. verdünnten 10 C.C. Normalschwefelsäure, bedurften zur Sättigung 0,8 C.C. $^1/_{10}$ Normalnatronlauge.

Um kohlensauren Kalk in möglichst feiner Zertheilung der Untersuchung unterwerfen zu können, wurde derselbe künstlich durch Fällen dargestellt. Der so erhaltene frisch gefällte kohlensaure Kalk ergab lufttrocken untersucht

I. aus 8,320 Grm. 6,7 C.C. Gas bei 709,069 Mm. Druck und 20° C.

$$6{,}7 + H = 11{,}2 \text{ C.C.}$$

$$\frac{7{,}4 \text{ Vol. des Gases nach der Explosion}}{3{,}8}$$

$$\frac{3{,}8}{3} = 1{,}26 \text{ C.C. O.}$$

II. 9,540 Grm. Substanz gaben 11,0 C.C. Gas bei 464,069 Mm. Druck und 18,7° C.

Kohlensäure: Durch Kalilauge erfolgte keine Absorption.

Sauerstoff: Durch Absorption mit Pyrogallussäure verschwanden 1,2 C.C.

	100 Grm. gaben an trocknem Gas bei Normaldr. u. Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure
I.	67,30	18,39	81,61	
II.	62,89	20,00	80,00	0

Zusammenstellung in durchschnittlichen Zahlenwerthen. 100 Grm. Kreide ergaben 102,25 C.C. feuchtes Gas bei 364,153 Mm. Druck und 19,8° C. = 43,48 C.C. trocknem Gas bei Normaldruck und Temperatur.

100 Grm. frisch gefällter kohlensaurer Kalk gaben 97,91 C.C. feuchtes Gas bei 586,569 Mm. Druck und 19,3° C. = 65,09 C.C. trocknem Gas bei Normaldruck und Temperatur.

100 Volumina des Gases bestehen aus:

	I. *Kreide*	II. *Frisch gefällter kohlensaurer Kalk*
Sauerstoff	0	19,19
Stickstoff	100	80,81
Kohlensäure	0	0

Es hatte sich somit der Gasgehalt des kohlensauren Kalks bei der auf chemischem Wege ermöglichten feineren Zertheilung erhöht.

Die Kreide enthielt von den Gemengtheilen der Atmosphäre ausschliesslich N, jedoch ist auch bei dem frisch gefällten kohlensauren Kalk ein für N grösseres Absorptionsvermögen unverkennbar. Bemerkenswerth ist, dass in der Kreide Salpetersäure nicht nachgewiesen werden konnte.

Gyps. $CaO,SO_3 + 2HO$. Fein zertheilter Fasergyps ergab im lufttrocknen Zustande folgende Gasmengen:

I. 16,590 Grm. Substanz gaben 4,8 C.C. Gas bei 709,070 Mm. Druck und 17° C.

$4{,}8 + H = 8{,}2$ C.C.

$\frac{5{,}6}{2{,}6}$ C.C. Vol. des Gases nach der Explosion

$\frac{2{,}6}{3} = 0{,}86$ C.C. O.

II. 20,010 Grm. Substanz gaben 10,6 C.C. Gas bei 238,070 Mm. Druck und 17,5° C.

Kohlensäure: Durch Kalilauge erfolgte keine Volumverminderung des Gasgemenges.

Sauerstoff: Durch Absorption mit Pyrogallussäure verschwanden 2,0 C.C.

III. 16,700 Grm. Substanz ergaben 11 C.C. Gas bei 179,070 Mm. Druck und 18,7° C.

Kohlensäure: Nach Zulassung von Kalilauge trat keine Absorption ein.

Sauerstoff: Pyrogallussäure absorbirte 2,2 C.C.

Bestimmung des Ammoniaks und der Salpetersäure. Zur Ammoniakbestimmung kamen 16 Grm. Substanz in Anwendung. Nach Beendigung des Versuchs wurde die die 10 C.C. Normalschwefelsäure enthaltende Flüssigkeit auf 118 C.C. verdünnt; 2 C.C. hiervon entsprachen 1,8 C.C. $^1/_{10}$ Normalnatronlauge; diess ergiebt 0,244 p.C. Ammoniak.

Nach Austreibung des Ammoniaks wurde die Substanz auf Salpetersäure untersucht. Bei einer Verdünnung der vorgeschlagenen 10 C.C. Normalschwefelsäure auf 156 C.C. entsprachen 2 C.C. der so erhaltenen Flüssigkeit 1,3 C.C. $^1/_{10}$ Normalnatronlauge; es war somit keine Salpetersäure vorhanden.

	100 Grm. der Substanz gaben an trocknem Gas bei Normaldruck und Temperatur	100 Volumina des Gases bestehen aus		
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure
I.	24,71	18,53	81,47	
II.	14,49	18,62	81,38	0
III.	12,57	20,00	80,00	0

Zusammenstellung in durchschnittlichen Zahlenwerthen. 100 Grm. Substanz ergaben 49,02 C.C. feuchtes Gas bei 375,404 Mm. Druck und 17,7° C. = 17,25 C.C. trocknem Gas bei Normaldruck und Temperatur.

100 Volumina des Gases bestehen aus:

19,05 O
80,95 N
100,00

Die Vergleichung dieser Durchschnittszahlen mit den bei der Kreide erhaltenen ergiebt für letztere ein grösseres Absorptionsvermögen für Gase. Dagegen nähert sich die procentische Zusammensetzung des aus dem schwefelsauren Kalk erhaltenen Gases dem aus dem frisch gefällten kohlensauren Kalk erhaltenen, d. h. es enthielt das Gasgemenge den N in etwas grösserer Menge, als die atmosphärische Luft, während Kohlensäure überhaupt nicht vorhanden war. Die wider Er-

warten geringe Menge des gefundenen Ammoniaks erklärt sich wohl aus dem geringen Bindungsvermögen der trocknen Substanzen für dasselbe.

Torf (Holztorf). Der untersuchte, möglichst feinzertheilte Torf ergab im lufttrocknen Zustande aus

I. 8,050 Grm. Substanz 34,4 C.C. Gas bei 448,837 Mm. Druck und 22,5° C.

Kohlensäure: Kalilauge absorbirte 17,4 C.C.

Sauerstoff: Durch Absorption mit Pyrogallussäure verschwanden 1,6 C.C.

II. 8,140 Grm. Substanz gaben 30,8 C.C. Gas bei 322,837 Mm. Druck und 21,2° C.

30,8 + H = 51,2; der wiederholt durchschlagende elektrische Funke entzündete das Gasgemenge nicht; es war somit kein Sauerstoff nachweisbar.

Der Sauerstoff scheint sich mit den im Torfe vorhandenen, einmal in Zersetzung begriffenen organischen Materien, auch bei nur geringer Feuchtigkeitsmenge zu Kohlensäure verbinden zu können, und zwar scheint diese Umbildung eine sehr energische, der Sauerstoffabsorption parallelgehende zu sein.

Die Bestimmung des vielleicht gleichzeitig vorhandenen Kohlenoxydgases geschah in diesem, wie in den folgenden Fällen durch Absorption mit einer ammoniakalischen Lösung von schwefligsaurem Kupferoxydul.

Da letzteres jedoch neben Kohlenoxyd auch Kohlensäure und Sauerstoff absorbirt, so wurden die Mengenverhältnisse der letztgenannten Gase durch einen vorhergehenden Versuch ermittelt und die erhaltenen Zahlenwerthe von den durch $Cu_2O,SO_2 + NH_3$ gefundenen abgezogen. Der Rest wurde als CO in Rechnung gebracht.

8,610 Grm. Substanz der Untersuchung unterworfen ergaben 35,6 C.C. Gas bei 270,837 Mm. Druck und 21,6° C.

Kohlenoxyd: Die erhaltene Gasmenge wurde auf Kohlenoxyd untersucht; dasselbe konnte jedoch nicht nachgewiesen werden, denn auf Zusatz von $Cu_2O,SO_2 + NH_3$ verschwanden nur 18,4 C.C. = 51,37 p.C. des Gasgemenges; durch Kalilauge wurden 50,56 p.C. Kohlensäure nachgewiesen, und sind

somit, bei fast gänzlicher Abwesenheit von Sauerstoff, die erhaltenen 51,37 p.C. Gas als Kohlensäure anzunehmen.

	100 Grm. der Substanz gaben an trocknem Gas bei Normaldruck und Temperatur	100 Volumina des Gases bestehen aus			
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure	Kohlenoxydgas
I.	221,11	4,60	44,84	50,56	
II.	140,04	0			
III.	126,59	0	48,63	51,37	0

Zusammenstellung in durchschnittlichen Zahlenwerthen. 100 Grm. Substanz ergaben 406,39 C.C. feuchtes Gas bei 347,504 Mm. Druck und 21,7° C. = 162,58 C.C. trocknem Gas bei Normaldruck und Temperatur.

100 Volumina des Gases bestehen aus:

4,60 Sauerstoff
44,44 Stickstoff
50,96 Kohlensäure
100,00

Holzkohlen. Zunächst wurde Kohle von Coniferenholz, wie solche als Brennmaterial in den Handel kommt, der Untersuchung unterworfen. Kurz vor dem Verbrauch fein zertheilt ergaben:

I. 7,450 Grm. Substanz 25,4 C.C. Gas bei 293,070 Mm. Druck und 21,2° C.

Kohlensäure: Kalilauge bewirkte keine Verminderung des Gasvolums.

Sauerstoff: Nur durch geringe Bildung von Rothgerbsäure ergab sich das Vorhandensein dieses Gases.

Kohlenoxyd: Auch durch $Cu_2O,SO_2 + NH_3$ erfolgte keine Volumverminderung des Gasgemenges.

II. 5,990 Grm. Substanz gaben 15 C.C. Gas bei 709,070 Mm. Druck und 22,5° C.

15,6 + H = 26,0; der wiederholt durchschlagende elektrische Funke entzündete das Gasgemenge nicht, und finden wir somit bezüglich des Sauerstoffs die Bestätigung des bei Versuch I erhaltenen Resultats.

Ammoniak sowohl als *Salpetersäure* konnten nicht nachgewiesen werden.

	100 Grm. der Substanz gaben an trocknem Gas bei Normaldruck und Temperatur	100 Volumina des Gases bestehen aus			
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure	Kohlenoxydgas
I.	111,40	0	100	0	0
II.	217,02	0	?		

Zusammenstellung in durchschnittlichen Zahlenwerthen. 100 Grm. Substanz ergaben 377,47 C.C. feuchtes Gas bei 501,070 Mm. Druck und 21,8° C. = 164,21 C.C. trocknem Gas bei Normaldruck und Temperatur.

Das Gas bestand ausschliesslich aus Stickstoff. Dieses merkwürdige Resultat ward Veranlassung, frisch dargestellte Holzkohlen auf absorbirte Gase zu untersuchen.

Die Darstellung derselben geschah im bedeckten Tiegel. Eine möglichst dichte Schichtung des Materials sowohl, als auch vollständige Füllung des Tiegels ist nothwendig, da bei einer nur einigermassen grösseren mit in den Tiegel eingeschlossenen Luftmenge, ein Theil des Materials verascht wird.

Kohle von Populus pyramidalis. Ganz frisch dargestellte und fein zerriebene Kohle von *Populus pyramidalis* ergab aus

I. 2,410 Grm. Substanz 15,4 C.C. Gas bei 706,953 Mm. Druck und 20° C.

15,4 + H = 27 C.C.; der elektrische Funke entzündete das Gasgemenge nicht; Sauerstoff konnte somit höchstens in Spuren vorhanden sein.

Um die Bestimmung der einer abgewogenen Substanzmenge entsprechenden Volumtheile ausführen zu können, wurde das zur Aufnahme der Substanz bestimmte Röhrchen mit 5 und 10 C.C.-Theilung versehen, und je nach der erfahrungsmässig oder voraussichtlich zu erhaltenden Gasmenge bis zur 5 oder 10 C.C.-Marke angefüllt.

II. 4,020 Grm. entsprachen 10 C.C. Substanz und ergaben 36,2 C.C. Gas bei 420,953 Mm. Druck und 21,2° C.

Kohlensäure: Durch Absorption mit Kalilauge verschwanden 6,0 C.C.

Sauerstoff: Pyrogallussäure bewirkte keine Verminderung des Gasvolums, und wurde nur eine Spur Sauerstoff durch geringe Bildung von Rothgerbsäure indicirt. Wir haben somit die Bestätigung des durch Versuch I erhaltenen Resultats.

III. 4,500 Grm. 10 C.C. Substanz entsprechend gaben 36,4 C.C. Gas bei 483,720 Mm. Druck und 15,5° C.

Kohlenoxyd: war nicht vorhanden, denn nach Zulassung von $Cu_2O,SO_2 + NH_3$ verschwanden 6,0 C.C. = 16,46 p.C. des Gasgemenges. Da nun durch Versuch I und II die Abwesenheit von Sauerstoff nachgewiesen ist, jedoch bei Versuch II 16,54 p.C. Kohlensäure gefunden wurden, so haben wir die durch Absorption mit $Cu_2O,SO_2 + NH_3$ erhaltenen 16,46 p.C. Gas nur als Kohlensäure anzusehen.

Bestimmung des Ammoniaks und der Salpetersäure. I. *Ammoniak.* Zur Bestimmung desselben wurden 5 Grm. Substanz in bisheriger Weise behandelt. 2 C.C. der auf 220 C.C. verdünnten 10 C.C. Normalschwefelsäure entsprachen 0,9 C.C. $^1/_{10}$ Normalnatronlauge; diess giebt 0,042 p.C. Ammoniak. – II. *Salpetersäure* konnte nicht nachgewiesen werden.

	100 Grm. oder durchschnittlich 235,49 C.C. Substanz ergaben an trocknem Gas bei Normaldr. und Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus			
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure	Kohlenoxydgas
I.	485,06	0			
II.	442,03	0	83,46	16,54	
III.	473,77	0	83,54	16,46	0

Zusammenstellung in durchschnittlichen Zahlenwerthen. 100 C.C. Substanz ergaben 332,40 C.C. feuchtes Gas bei 537,209 Mm. Druck und 18,9° C.; 1 C.C. der Substanz ergab somit 3,2 C.C. feuchtes Gas = 1,98 C.C. trocknem Gas bei Normaldruck und Temperatur.

Offenbar muss also eine Verdichtung des absorbirten Gases stattgefunden haben, andernfalls nicht 1 C.C. der Substanz 3,2 C.C. Gas enthalten könnte.

100 Volumina des Gases bestehen aus:

83,50	N
16,50	CO_2
100,00	

Kohle von Fraxinus excelsior. Dieselbe wurde fein zertheilt kurze Zeit nach der Darstellung untersucht und ergaben:

I. 3,860 Grm. entsprechend 10 C.C. Substanz 38,8 C.C. Gas bei 380,720 Mm. und 21,2° C.

Kohlensäure: Durch Absorption mit Kalilauge verschwanden 3,0 C.C.

Sauerstoff: Pyrogallussäure absorbirte 4,8 C.C.

II. 1,740 Grm. 5 C.C. Substanz entsprechend, ergaben 10,6 C.C. Gas bei 709,070 Mm. Druck und 18,7° C.

$$10{,}6 + H = 17{,}6$$

12,8 Vol. des Gases nach der Explosion

4,8

$$\frac{4{,}8}{3} = 1{,}6 \text{ C.C. Gas.}$$

III. 3,570 Grm. entsprechend 10 C.C. Substanz gaben 30,3 C.C. Gas bei 425,070 Mm. Druck und 20° C.

Kohlenoxyd: War nicht nachzuweisen, denn $Cu_2O,SO_2 + NH_3$ absorbirte nur 7,3 C.C. = 24,04 p.C. des Gasgemenges; da nun durch Absorption mit Kalilauge (siehe die Tabelle) 9,10 p.C. Kohlensäure erhalten wurden, ferner Versuch I 14,76 p.C. Sauerstoff ergab, so bestand auch die durch Absorption mit $Cu_2O,SO_2 + NH_3$ erhaltene Gasmenge, nur aus diesen beiden Gasen, und erhalten wir die Bestätigung der durch Versuche I und II erhaltenen Resultate.

Ammoniak und *Salpetersäure* konnten nicht nachgewiesen werden.

	100 Grm. oder durchschnittlich 274,95 C.C. Substanz gaben an trocknem Gas bei Normaldr. und Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus			
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure	Kohlenoxydgas
I.	375,38	14,63	76,27	9,10	
II.	519,54	15,04	?		
III.	424,08	14,94	75,96	9,10	0

Zusammenstellung in durchschnittlichen Zahlenwerthen. 100 C.C. Substanz ergaben 297,14 C.C. feuchtes Gas bei 504,954 Mm. Druck und 19,9° C.; somit verdichtete 1 C.C. der Substanz 2,97 C.C. feuchtes Gas = 1,59 C.C. trocknem Gas bei Normaldruck und Temperatur.

100 Volumina des Gases bestehen aus

14,87 Sauerstoff
76,03 Stickstoff
9,10 Kohlensäure
100,00

3. *Kohle von Alnus glutinosa.* Sie wurde fein zerrieben der Untersuchung unterworfen und ergab:

I. 3,840 Grm. entsprechend 10 C.C. Substanz 25,6 C.C. Gas bei 331,070 Mm. Druck und 18,1° C.

Kohlensäure: Durch Absorption mit Kalilauge verschwanden 1,4 C.C.

Sauerstoff: Nach Zulassung von Pyrogallussäure erfolgte keine Absorption, sondern zeigte sich nur eine geringe Bildung von Rothgerbsäure.

II. 1,940 Grm. 5 C.C. Substanz entsprechend ergaben 9 C.C. Gas bei 709,070 Mm. Druck und 18,7° C.

$9 + H = 15{,}8$ C.C.; es entstand ein nicht explosives Gasgemenge, und bestätigte sich somit die schon durch Versuch I erwiesene Abwesenheit von Sauerstoff.

III. 3,730 Grm. = 10 C.C. Substanz gaben 20,4 C.C. Gas bei 335,070 Mm. Druck und 18,7° C.

Kohlenoxyd: In der erhaltenen Gasmenge wurden 6,31 C.C. CO nachgewiesen; denn $Cu_2O,SO_2 + NH_3$ absorbirte 2,4 C.C. = 11,73 p.C. des Gasgemenges; da nun vorhergehende Versuche nur 5,42 C.C. CO_2 ergaben, Sauerstoff aber überhaupt nicht vorhanden war, so sind die restirenden 6,31 C.C. Gas als CO zu berechnen.

	100 Grm. oder durchschnittlich 262,11 C.C. Substanz gaben an trocknem Gas bei Normaldr. und Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus			
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure	Kohlenoxydgas
I.	259,37	0	?	5,42	
II.	387,11	0	?		
III.	214,74	0	88,27	5,42	6,31

Zusammenstellung in durchschnittlichen Zahlenwerthen. 100 C.C. Substanz ergaben 213,32 C.C. feuchtes Gas bei 458,404 Mm. Druck und 18,5° C.; somit hatte 1 C.C. Substanz 2,13 C.C. feuchtes Gas verdichtet = 1,09 C.C. trocknem Gas bei Normaldruck und Temperatur.

100 Volumina des Gases bestehen aus:

88,27 Stickstoff
6,31 Kohlenoxyd
5,42 Kohlensäure
100,00

Bei Darstellung der Kohlen im bedeckten Tiegel erklärt sich die Bildung von Kohlenoxydgas wohl einfach durch verhinderten Luftzutritt, die Vereinigung des gesammten vorhandenen Sauerstoffs zu Kohlensäure bei langsamer, sowie die nur theilweise Bildung dieses Gases bei schneller Erkaltung der gebildeten Kohlen.

Ausserdem scheint eine grössere Dichte der Kohlen der Vereinigung des Sauerstoffs zu Kohlensäure günstig zu sein. Ein hierauf bezüglicher Versuch mit derselben Kohle von

Alnus glutinosa in Stücken ergab aus

1,810 Grm. Substanz 11,8 C.C. Gas bei 165,137 Mm. Druck und 20° C.

Kohlensäure: Kalilauge absorbirte 2,5 C.C.

Sauerstoff: Durch Pyrogallussäure erfolgte keine Absorption, sondern bildete sich nur eine geringe Menge Rothgerbsäure.

100 Grm. der Substanz gaben an trocknem Gas bei Normaldr. u. Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus		
	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure
117,67	0	78,88	21,12

Thierkohle. Längere Zeit aufbewahrte Thierkohle in Pulverform wurde untersucht:

I. 10,710 Grm. entsprechend 10 C.C. Substanz gaben 12,6 C.C. Gas bei 709,070 Mm. Druck und 17,5° C.

12,6 + H = 22,2 CC.; der durchschlagende elektrische Funke entzündete das Gasgemenge nicht, und war somit kein Sauerstoff nachzuweisen.

II. 10,500 Grm., 10 C.C. Substanz entsprechend gaben 21,4 C.C. Gas bei 304,070 Mm. Druck und 17,5° C.

Kohlensäure: Kalilauge absorbirte 10,2 C.C.

Sauerstoff: Es erfolgte nach Zulassung von Pyrogallussäure keine Absorption, sondern zeigte sich nur eine geringe Bildung von Rothgerbsäure; es bestätigt sich hierdurch das bei Versuch I erhaltene Resultat.

III. 11,230 Grm. entsprechend 10 C.C. Substanz ergaben 23 C.C. Gas bei 344,070 Mm. und 18,7° C.

Kohlenoxyd: War nicht vorhanden, denn $Cu_2O,SO_2 + NH_3$ absorbirte nur 10,2 C.C. = 44,26 p.C. des Gasgemenges; da nun Sauerstoff nach Versuch I und II nicht vorhanden, wohl

aber 47,36 p.C. Kohlensäure gefunden wurden, so bestand die durch schwefligsaures Kupferoxydul absorbirte Gasmenge nur aus Kohlensäure.

	100 Grm. oder durchschnittlich 92,48 C.C. Substanz gaben an trocknem Gas bei Normaldr. und Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus			
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure	Kohlenoxyd
I.	99,90	0	?		
II.	72,38	0	52,64	47,36	
III.	81,03	0	55,74	44,26	0

Zusammenstellung in durchschnittlichen Zahlenwerthen. 100 C.C. der Substanz ergaben 162,21 C.C. feuchtes Gas bei 452,404 Mm. Druck und 17,9° C.; somit hatte 1 C.C. der Substanz 1,62 C.C. feuchtes Gas verdichtet = 0,91 C.C. trocknem Gas, bei Normaldruck und Temperatur.

100 Volumina des Gases bestehen aus:

45,81 Kohlensäure
54,19 Stickstoff
100,00

Ammoniak und *Salpetersäure* konnten nicht nachgewiesen werden.

B. Dieselbe *Thierkohle wurde mit Salzsäure ausgezogen und geglüht;* es ergaben

I. 5,830 Grm., 10 C.C. Substanz entsprechend 15,2 C.C. Gas bei 709,070 Mm. Druck und 20° C.

15,2 + H = 25,6; es konnte das Gasgemenge durch den elektrischen Funken nicht entzündet werden.

II. 5,640 Grm. entsprechend 10 C.C. Substanz gaben 21,8 C.C. Gas bei 340,070 Mm. Druck und 21,2° C.

Kohlensäure: Durch Kalilauge verschwanden 1,4 C.C.

Sauerstoff: Durch Pyrogallussäure trat keine Absorption ein.

III. 5,870 Grm., 10 C.C. Substanz entsprechend ergaben 21,9 C.C. Gas bei 362,070 Mm. Druck und 20° C.

Kohlenoxyd: Das Gasgemenge enthielt kein Kohlenoxydgas, denn $Cu_2O,SO_2 + NH_3$ absorbirte nur 1,4 C.C. = 6,37 p.C. des Gasgemenges; bei vorhergehenden Versuchen wurden 6,31 p.C. CO_2 gefunden und besteht somit auch die durch $Cu_2O,SO_2 + NH_3$ absorbirte Gasmenge, da Sauerstoff nicht

vorhanden, nur aus CO_2, woraus sich schliesslich die Bestätigung des bei Versuch II erhaltenen Resultats ergiebt.

	100 Grm. oder durchschnittlich 173,01 C.C. Substanz gaben an trocknem Gas bei Normaldr. und Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus			
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure	Kohlenoxyd
I.	220,62	0	?		
II.	151,59	0	93,69	6,31	
III.	161,83	0	93,63	6,37	0

Zusammenstellung in durchschnittlichen Zahlenwerthen. 100 C.C. Substanz ergaben 196,52 C.C. feuchtes Gas bei 470,404 Mm. Druck und 20,4 C.; somit 1 C.C. = 1,96 C.C. feuchtes Gas = 1,02 C.C. trocknem Gas bei Normaldruck und Temperatur.

100 Volumina des Gases bestehen aus:

93,66 Stickstoff
6,34 Kohlensäure
100,00

Augenfällig ist das grössere Absorptionsvermögen der nicht mit Salzsäure behandelten Thierkohle für Kohlensäure, gegenüber der mit Salzsäure ausgezogenen; es liegt die Vermuthung nahe, dass die in ersterer enthaltenen Salze das Absorptionsvermögen derselben für Gase erhöhen.

Eisenoxyd. Eisenoxydhydrat, aus einer chemischen Fabrik bezogen, wurde nach längerem Aufbewahren in geschlossenen Gefässen auf seinen Gasgehalt untersucht. Es ergaben

I. 10,870 Grm., entsprechend 10 C.C. Substanz 35,4 C.C. Gas bei 711,187 Mm. Druck und 19° C.

Das erhaltene Gas wurde zur Bestimmung des darin enthaltenen Sauerstoffs mit dem entsprechenden Volum Wasserstoffgas gemengt:

$35{,}4 + H = 57{,}2$; der wiederholt durchschlagende elektrische Funke entzündete das Gasgemenge nicht, und war somit kein Sauerstoff nachzuweisen.

II. 11,160 Grm., 10 C.C. Substanz entsprechend ergaben 41,4 C.C. Gas bei 515,070 Mm. Druck und 20,6° C.

In dieser Gasmenge wurden Kohlensäure und Sauerstoff durch Absorption bestimmt.

Kohlensäure: Kalilauge absorbirte 27,3 C.C.

Sauerstoff: Die Absorption mit Pyrogallussäure ergab 0,6 C.C.

III. 10,800 Grm. entsprechend 10 C.C. Substanz ergaben 41,4 C.C. bei 559,070 Mm. Druck und 21,2° C.

Die auffällig grosse Menge der bei Versuch II gefundenen Kohlensäure machte eine nochmalige Bestimmung derselben nothwendig.

Kohlensäure: Nach Zulassung von Kalilauge verschwanden 26,8 C.C.; es bestätigte sich somit das obige Resultat.

Dagegen erfolgte durch Pyrogallussäure keine Absorption, sondern bildete sich nur eine geringe Menge Rothgerbsäure.

	100 Grm. oder durchschnittlich 91,37 C.C. der Substanz gaben an trocknem Gas bei Normaldr. und Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus		
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure
I.	278,56	0		
II.	224,64	1,43	32,64	65,93
III.	251,57	0	35,30	64,70

Zusammenstellung in durchschnittlichen Zahlenwerthen. 100 C.C. der Substanz ergaben 393,98 C.C. feuchtes Gas bei 594,443 Mm. Druck und 20,2° C.; somit hatte 1 C.C. der Substanz 3,93 C.C. feuchtes Gas verdichtet = 2,75 C.C. trocknem Gas bei Normaldruck und Temperatur.

100 Volumina des Gases bestehen aus:

1,43 Sauerstoff
33,26 Stickstoff
65,31 Kohlensäure
100,00

Die bedeutende Menge der gefundenen Kohlensäure liess vermuthen, dass das untersuchte Eisenoxydhydrat Oxydul enthalte. Ferridcyankalium bewirkte in der salzsauren Lösung der Substanz keine Fällung, sondern nur eine dunkelblaugrüne Färbung, somit war der Oxydulgehalt ein äusserst geringer. Zur Vergleichung wurde jedoch chemisch reines Material dargestellt und der Untersuchung unterworfen.

B. Zu diesem Behufe wurde schwefelsaures Eisenoxydul bis zur völligen Austreibung der Schwefelsäure und Ueber-

führung des Oxyduls in Oxyd geglüht; natürlich wurde auf diese Weise nicht Oxydhydrat, sondern Oxyd erhalten. Das Material war völlig frei von Oxydul und Schwefelsäure und ergab ca. 24 Stunden nach der Darstellung untersucht

aus 13,530 Grm. entsprechend 10 C.C. Substanz 15,2 C.C. Gas bei 270,070 Mm. Druck und 21,2° C.

Kohlensäure: Kalilauge absorbirte 0,4 C.C.

Sauerstoff: Die Bestimmung mit Pyrogallussäure ergab 1,5 C.C.

Dieselbe Substanz ergab nach längerem Aufbewahren untersucht, folgende Gasmengen:

aus 13,010 Grm. entsprechend 10 C.C. Substanz wurden erhalten 7,8 C.C. Gas bei 709,070 Mm. Druck und 21,2° C.

In der erhaltenen Gasmenge wurde der Sauerstoff nach Zulassung von Wasserstoffgas durch Explosion bestimmt.

$$7{,}8 + H = 16{,}2 \text{ C.C.}$$

$$12{,}2 \text{ C.C. Vol. des Gases nach der Explosion}$$

$$4{,}0$$

$$\frac{4{,}0}{3} = 1{,}33 \text{ C.C. O.}$$

III. 6,760 Grm. enstprechend 5 C.C. Substanz ergaben 8,1 C.C. Gas bei 232,580 Mm. Druck und 29,3° C.

Kohlensäure: Durch Absorption mit Kalilauge wurden 0,4 C.C. nachgewiesen.

	100 Grm. oder durchschnittlich 74,88 C.C. der Substanz ergaben an trocknem Gas bei Normaldr. und Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus		
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure
I.	34,73	9,78	87,67	2,55
II.	50,49	17,04		
III.	32,98			4,90

Die bedeutende Differenz der erhaltenen Sauerstoffmengen erklärt sich wohl nur durch allmähliche Absorption bei längerem Aufbewahren der Substanz; unterstützt wird diese Ansicht durch den Umstand, dass auch der Kohlensäuregehalt sich gleichzeitig erhöhte.

Zusammenstellung in durchschnittlichen Zahlenwerthen. 100 C.C. der Substanz ergaben 130,03 C.C. feuchtes Gas bei 403,09 Mm. Druck und 23,9° C.; somit hatte 1 C.C. der Substanz

1,30 C.C. feuchtes Gas verdichtet = 0,52 C.C. trocknem Gas bei Normaldruck und Temperatur.

100 Volumina des Gases bestehen aus:

13,41	Sauerstoff
82,87	Stickstoff
3,72	Kohlensäure
100,00	

Bei Vergleichung der aus A und B resultirenden Durchschnittszahlen stellte sich die Frage, ob nicht das Eisenoxydhydrat, im Vergleich zum Eisenoxyd, mehr Kohlensäure absorbire.

Zur Erledigung dieser Frage und Controlirung der durch den vorigen Versuch erhaltenen Resultate wurde Eisenoxydhydrat durch Fällen mit Ammoniak frisch dargestellt und der Niederschlag nach dem Auswaschen *nur schwach geglüht*. Durch so schwaches Glühen wurde das Eisenoxydhydrat vielleicht nur theilweise wasserfrei, und musste das so gewonnene Gemisch einen grösseren Gasgehalt, besonders mehr Kohlensäure im Verhältniss zum reinen Oxyd ergeben.

Das Ergebniss der Analyse war folgendes:

I. 7,040 Grm. entsprechend 5 C.C. Substanz ergaben 10,4 C.C. Gas bei 221,070 Mm. Druck und 24,3° C.
Kohlensäure: die Bestimmung mit Kalilauge ergab 2,4 C.C.
Sauerstoff: Pyrogallussäure absorbirte 1,1 C.C.

II. 7,120 Grm. entsprechend 5 C.C. Substanz ergaben 7,4 C.C. Gas bei 241,953 Mm. Druck und 25° C.
Kohlensäure: Nach Zulassung von Kalilauge verschwanden 1,8 C.C.
Sauerstoff: Die Absorption mit Pyrogallussäure ergab 0,8 C.C.

	100 Grm. oder durchschnittlich 70,62 C.C. Substanz gaben an trocknem Gas bei Normaldr. und Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure
I.	37,07	12,64	64,38	22,98
II.	42,69	10,54	65,32	24,10

Zusammenstellung in durchschnittlichen Zahlenwerthen. 100 C.C. der Substanz ergaben 178,16 C.C. Gas bei 231,511 Mm. Druck und 24,6° C.; somit hatte 1 C.C. der Substanz 1,78 C.C.

feuchtes Gas verdichtet = 0,56 C.C. trocknem Gas bei Normaldruck und Temperatur.

100 Volumina des Gases bestehen aus:

11,59	Sauerstoff
64,85	Stickstoff
23,56	Kohlensäure
100,00	

Sowohl die Menge des Gases, wie der Gehalt an Sauerstoff nähern sich hier den Resultaten bei Eisenoxyd, jedoch enthält dieses Product weit mehr an Kohlensäure.

D. Letzterer Umstand veranlasste uns, ein auf nassem Wege dargestelltes, nicht geglühtes Eisenoxyd, welches längere Zeit im verschlossenen Gefässe aufbewahrt worden war, der Untersuchung zu unterwerfen. Dasselbe war völlig frei von Oxydul und ergaben

8,220 Grm. entsprechend 10 C.C. Substanz, 45,8 C.C. Gas bei 570,720 Mm. Druck und 21,2° C.

Kohlensäure: Die Bestimmung mit Kalilauge ergab 32,0 C.C.

Sauerstoff: Durch Absorption mit Pyrogallussäure verschwanden 2,2 C.C.

100 Grm. oder durchschnittlich 122,87 C.C. Substanz gaben an trocknem Gas bei Normaldr. und Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus		
	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure
375,54	3,85	26,29	69,86

Zusammenstellung in durchschnittlichen Zahlenwerthen. 100 C.C. der Substanz ergaben 453,46 C.C. feuchtes Gas bei 570,720 Mm. Druck und 21,2 C.; somit hatte 1 C.C. 4,53 C.C. feuchtes Gas verdichtet = 3,05 C.C. trocknem Gas bei Normaldruck und Temperatur.

Die procentische Zusammensetzung des Gases ist aus der Tabelle ersichtlich.

E. Eine neue Quantität durch Fällen mit Ammoniak aus Eisenchlorid erhaltenes Eisenoxydhydrat wurde durch tagelanges Auswaschen mit heissem Wasser von den letzten Spuren des Fällungsmittels befreit. Bis zur Verwendung dem ungehinderten Zutritt der Luft exponirt, ergab dasselbe im lufttrocknen Zustande aus

13,990 Grm. entsprechend 10 C.C. Substanz 85,2 C.C. Gas bei 360,720 Mm. Druck und 25,1° C.

Kohlensäure: Kalilauge absorbirte 68,34 C.C.

Sauerstoff: Durch Absorption mit Pyrogallussäure verschwanden 0,8 C.C.

100 Grm. oder durchschnittlich 71,48 C.C. Substanz ergaben an trocknem Gas bei Normaldr. und Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus		
	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure
250,82	0,91	18,90	80,19

Zusammenstellung in durchschnittlichen Zahlenwerthen. 100 C.C. der Substanz ergaben 851,98 C.C. feuchtes Gas bei 360,720 Mm. Druck und 23,1° C.; somit hatte 1 C.C. der Substanz 8,51 C.C. feuchtes Gas verdichtet = 3,50 C.C. trocknem Gas bei Normaldruck und Temperatur.

Die procentische Zusammensetzung des Gases ist aus der Tabelle ersichtlich.

Vergleichen wir die aus Versuch D und E resultirenden Durchschnittszahlen, so ergiebt sich für das zu diesen Versuchen verwandte Material im Allgemeinen ein analoges Verhalten gegen Gase; jedoch zeigte sich eine bedeutende Differenz der erhaltenen Kohlensäuremengen, welche sich wohl aus dem Umstande erklärt, dass das zu dem letzten Versuche verwendete Eisenoxydhydrat vor dem Verbrauch dem ungehinderten Zutritt der atmosphärischen Luft ausgesetzt war.

Uebersicht der sämmtlichen aus den Versuchen mit Eisenoxyd und Eisenoxydhydrat resultirenden Durchschnittszahlen.

I. *Eisenoxydhydrat. Versuch* A. 100 C.C. der Substanz ergaben 275,00 C.C. trocknes Gas bei Normaldruck und Temperatur.

100 Volumina des Gases bestehen aus:

65,31 Kohlensäure
1,43 Sauerstoff
33,26 Stickstoff
100,00

Versuch D. 100 C.C. der Substanz ergaben 305,00 C.C. trocknes Gas bei Normaldruck und Temperatur und bestanden 100 Volumina des Gases aus:

69,86 Kohlensäure
26,29 Stickstoff
3,85 Sauerstoff
100,00

Versuch E. Es ergaben 100 C.C. der Substanz 350 C.C. trocknes Gas bei Normaldruck und Temperatur; 100 Volumina des Gases bestanden aus:

80,19 Kohlensäure
18,90 Stickstoff
0,91 Sauerstoff
100,00

II. *Eisenoxydhydrat und Eisenoxyd. Versuch* C. 100 C.C. der Substanz enthielten 56,00 C.C. trocknes Gas bei Normaldruck und Temperatur.

100 Volumina des Gases bestehen aus:

11,59 Sauerstoff
64,85 Stickstoff
23,56 Kohlensäure
100,00

III. *Eisenoxyd. Versuch* B. Es ergaben 100 C.C. der Substanz 52,00 C.C. trocknes Gas bei Normaldruck und Temperatur, und bestanden 100 Volumina des Gases aus:

13,21 Sauerstoff
83,09 Stickstoff
3,72 Kohlensäure
100,00

Diesen Durchschnittszahlen zufolge hatte das Eisenoxydhydrat im Vergleich zum Eisenoxyd ungleich mehr Gas, besonders Kohlensäure, absorbirt, und verringert sich der Gasgehalt des Eisenoxydhydrats proportional der vorgängig stärkeren oder schwächeren Entwässerung.

Schliesslich wurden noch einige Absorptionsversuche angestellt, das heisst, es wurde die von Eisenoxydhydrat überhaupt aufnehmbare Menge von Kohlensäure annähernd bestimmt.

I. Zu diesem Behufe wurde eine gewogene Menge des schon zu Versuch D verwandten Materials durch Erhitzen im Paraffinbade von der Kohlensäure befreit, und hierauf im Eudiometer einer Kohlensäure-Atmosphäre ausgesetzt.

a) 0,680 Grm. Substanz hatten nach ca. 24 Stunden wieder absorbirt 1 C.C., folglich 100 Theile der Substanz 147 C.C. CO_2, somit 77,20 C.C. mehr als dieselbe Substanzmenge, Versuche D zufolge aus der Atmosphäre aufgenommen hatte.

b) 0,630 Grm. derselben Substanz, nicht im Paraffinbade behandelt, absorbirten in gleicher Zeit 0,5 C.C., also 100 Grm. der Substanz 79,36 C.C. CO_2; rechnen wir hierzu die schon in 100 Theilen der Substanz, vor Einbringung derselben in die Kohlensäure-Atmosphäre, nachgewiesenen 69,86 C.C. CO_2 (69,86 + 79,36 C.C. = 149 C.C. CO_2), so ergiebt sich hieraus die Bestätigung des durch den Versuch a erhaltenen Resultats.

II. Auch das zu Versuch E verwendete Eisenoxydhydrat wurde nach vorgängiger Austreibung der schon absorbirten Kohlensäure einer Kohlensäure-Atmosphäre ausgesetzt.

0,540 Grm. dieses Eisenoxydhydrats hatten nach circa 24 Stunden 0,5 C.C. CO_2 absorbirt, und demnach 100 Grm. der Substanz 92,59 C.C. CO_2.

Beiläufig ergiebt sich aus diesen Absorptionsversuchen die grössere Absorptionsfähigkeit des zu Versuch E verwandten Eisenoxydhydrats, im Vergleich zu dem bei D benutzten Material.

Zunächst untersuchten wir nun das dem Eisenoxydhydrat in vielfacher Beziehung so ähnliche Thonerdehydrat.

Thonerdehydrat. Es wurde dasselbe aus Ammoniak-Alaun durch Fällen mit Ammoniak gewonnen und der voluminöse Niederschlag durch Auswaschen von den letzten Spuren des Fällungsmittels befreit.

Die erhaltene Substanz wurde hierauf durch Sonnenwärme getrocknet und die beim Trocknen entstehende cohärente Masse fein zertheilt, sowie das Material in diesem Zustande dem ungehinderten Zutritt der atmosphärischen Luft ausgesetzt. Ungefähr 48 Stunden nach der völligen Trockenheit untersucht ergaben

3,390 Grm. entsprechend 3 C.C. Substanz 11,6 C.C. Gas bei 182,720 Mm. Druck und 20° C.

Kohlensäure: Durch Kalilauge verschwanden 6,9 C.C.

Sauerstoff: Durch Pyrogallussäure erfolgte keine Absorption, sondern zeigte sich nur eine geringe Bildung von Rothgerbsäure.

100 Grm. oder durchschnittlich 83,43 C.C. Substanz ergaben an trocknem Gas bei Normaldr. und Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus		
	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure
69,02	0	40,60	59,40

100 C.C. Substanz ergaben 386,64 C.C. feuchtes Gas bei 182,720 Mm. Druck und 20° C.; somit hatte 1 C.C. der Substanz 3,86 C.C. feuchtes Gas verdichtet = 0,82 C.C. trocknem Gas bei Normaldruck und Temperatur.

Die Zusammensetzung des Gases ist aus der Tabelle ersichtlich.

Ein Theil des nach obiger Methode dargestellten Thonerdehydrats wurde bei 100° C. getrocknet, fein zertheilt und bis zur Verwendung dem ungehinderten Zutritt der Atmosphäre exponirt.

Nach circa 48 Stunden untersucht, ergaben

12,550 Grm. entsprechend 10 C.C. Substanz 8 C.C. Gas bei 161,720 Mm. Druck und 23,1 C.

Kohlensäure: Nach Zulassung von Kalilauge erfolgte keine Absorption.

Sauerstoff: Pyrogallussäure absorbirte 1,4 C.C.

100 Grm. oder durchschnittlich 79,68 C.C. Substanz ergaben an trocknem Gas bei Normaldr. und Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus		
	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure
10,83	16,91	83,09	0

100 C.C. der Substanz ergaben 79,99 C.C. feuchtes Gas bei 161,720 Mm. Druck und 23,1° C.; somit ergab 1 C.C. der Substanz 0,79 C.C. feuchtes Gas = 0,13 C.C. trocknem Gas bei Normaldruck und Temperatur.

Die Zusammensetzung des Gases ist aus der Tabelle ersichtlich.

Offenbar war das Thonerdehydrat schon durch längeres Erhitzen bei 100° C. in Thonerde überführt worden und hatte

sich analog dem Eisenoxyd der Gehalt an Gasen, besonders an Kohlensäure bedeutend verringert.

Mangansuperoxyd. Dasselbe wurde als nächstliegendes Manganerz verwendet. Fein zertheilter, längere Zeit im verschlossenen Gefässe aufbewahrter Braunstein, lufttrocken untersucht, ergab

aus 25,932 Grm. entsprechend 10 C.C. Substanz 10,4 C.C. Gas bei 214,720 Mm. Druck und 20° C.

Kohlensäure: Durch Kalilauge verschwanden 3,2 C.C.

Sauerstoff: Pyrogallussäure absorbirte 1,0 C.C.

II. 24,900 Grm. entsprechend 10 C.C. Substanz ergaben 11,4 C.C. Gas bei 220,953 Mm. Druck und 18,7° C.

Zur Controlirung des durch Versuch I erhaltenen Resultates wurde Kohlensäure und Sauerstoff abermals durch Absorption bestimmt.

Kohlensäure: Die Bestimmung mit Kalilauge ergab 3,4 C.C.

Sauerstoff: Durch Pyrogallussäure wurden absorbirt 1,2 C.C.

	100 Grm. oder durchschnittlich 39,34 C.C. Substanz ergaben an trocknem Gas bei Normaldr. und Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus		
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure
I.	9,67	9,56	59,77	30,67
II.	11,52	10,45	59,94	29,61

Zusammenstellung in durchschnittlichen Zahlenwerthen. 100 C.C. Substanz ergaben 109,15 C.C. feuchtes Gas bei 217,836 Mm. Druck und 19,3° C.; somit hatte 1 C.C. der Substanz 1,09 C.C. feuchtes Gas verdichtet = 0,26 C.C. trocknem Gas bei Normaldruck und Temperatur.

100 Volumina des Gases bestehen aus:

10,00 Sauerstoff
59,86 Stickstoff
30,14 Kohlensäure
100,00

Bei Vergleichung vorstehender Durchschnittszahlen mit den beim Eisenoxydhydrat durch Versuch C erhaltenen, ergiebt sich für den Braunstein ein dem schwachgeglühten Eisenoxydhydrat ähnliches Verhalten.

Bleioxyd. Käufliches Bleioxyd wurde nach längerem Auf-

bewahren im verschlossenen Gefässe lufttrocken der Untersuchung unterworfen.

33,060 Grm. entsprechend 10 C.C. Substanz ergaben 9,8 C.C. Gas bei 220,953 Mm. Druck und 20° C.

Kohlensäure: Nach Zulassung von Kalilauge erfolgte keine Absorption.

Sauerstoff: Pyrogallussäure absorbirte 1,0 C.C.

100 Grm. oder durchschnittlich 30,24 C.C. Substanz ergaben an trocknem Gas bei Normaldr. und Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus		
	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure
7,38	9,83	90,17	0

Zusammenstellung in durchschnittlichen Zahlenwerthen. 100 Grm. der Substanz ergaben 98,01 C.C. feuchtes Gas bei 220,953 Mm. Druck und 20° C.; somit ergab 1 C.C. der Substanz 0,98 C.C. feuchtes Gas = 0,24 C.C. trocknem Gas bei Normaldruck und Temperatur.

100 Volumina des Gases bestehen aus:

9,83 Sauerstoff
90,17 Stickstoff
100,00

Den Durchschnittszahlen zufolge war der Gasgehalt des weit dichteren Bleioxyds nur wenig geringer, als beim Manganhyperoxyd. Jedoch bestand das aus dem Bleioxyd erhaltene Gas, merkwürdiger Weise, bei gänzlicher Abwesenheit von Kohlensäure, wesentlich aus Stickstoff.

Nach vorgängiger Bestimmung des Gasgehalts verschiedener Trockensubstanzen, wurden einige derselben auch im feuchten Zustande auf Gase untersucht.

Thon. Thon wurde längere Zeit der ungehinderten Einwirkung der Atmosphäre ausgesetzt, wobei durch öfteres Umrühren der Substanz nach und nach alle Thontheilchen mit der Luft in unmittelbare Berührung kamen. Lufttrocken untersucht ergaben:

I. 15,740 Grm. entsprechend 10 C.C. Substanz 13,8 C.C. Gas bei 259,837 Mm. Druck und 21° C.

Kohlensäure: Durch Kalilauge verschwanden 3,5 C.C.

Sauerstoff: Pyrogallussäure absorbirte 0,6 C.C.

II. 15,010 Grm. entsprechend 10 C.C. Substanz ergaben 13,4 C.C. Gas bei 252,720 Mm. Druck und 22,5° C.

Da der Thon in Zersetzung begriffene organische Materien enthielt, so wurde das Gas auch auf Kohlenoxyd untersucht.

Kohlenoxyd: $Cu_2O,SO_2 + NH_3$ absorbirte 4,0 C.C. = 29,62 p.C. des Gasgemenges. Da nun bei Versuch I durch Kalilauge und Pyrogallussäure 29,29 C.C. Gas absorbirt wurden, so ergiebt das aus vorliegendem Versuche erhaltene Resultat nur die Bestätigung des bei Versuch I gewonnenen Resultats, und war somit Kohlenoxyd nicht vorhanden.

	100 Grm. oder durchschnittlich 64,84 C.C. Substanz ergaben an trocknem Gas bei Normaldr. und Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus			
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure	Kohlenoxyd
I.	25,79	4,92	69,96	25,12	
II.	25,18	4,50	70,38	25,12	0

Zusammenstellung in durchschnittlichen Zahlenwerthen. 100 Grm. der Substanz ergaben 136,44 C.C. feuchtes Gas bei 256,278 Mm. Druck und 21,7° C.; somit hatte 1 C.C. der Substanz 1,36 C.C. feuchtes Gas verdichtet = 0,39 C.C. trocknem Gas bei Normaldruck und Temperatur.

100 Volumina des Gases bestehen aus:

4,71 Sauerstoff
25,12 Kohlensäure
70,17 Stickstoff
100,00

Einem früheren Versuche zufolge war die aus dem Thone erhaltene Gasmenge von folgender Zusammensetzung

21,94 Sauerstoff
14,45 Kohlensäure
63,61 Stickstoff
100,00

Es hatte sich somit der Sauerstoffgehalt bei längerer Einwirkung der Atmosphäre bedeutend verringert, der Kohlensäuregehalt beträchtlich erhöht. Da nun der Thon, wie schon einmal erwähnt, in Zersetzung begriffene organische Materien enthielt, so kommen wir wieder zu der schon früher beim Torfe ausgesprochenen Ansicht, dass sich die im Boden in Zersetzung begriffene organische Materie mit dem absorbirten

uerstoff auch bei nur geringer Feuchtigkeitsmenge zu Kohlenure umsetzt.

B. Hierauf wurde Thon angefeuchtet und in gleicher eise, wie oben angegeben, behandelt. Die ungefähr 6 p.C. asser enthaltende Substanz ergab

aus 12,870 Grm. entsprechend 10 C.C. Substanz 12,8 C.C. Gas bei 252,720 Mm. Druck und 23,7° C.

Kohlensäure: Kalilauge absorbirte 4,4 C.C.

Sauerstoff: Durch Pyrogallussäure verschwanden 0,8 C.C.

II. 12,260 Grm. entsprechend 10 C.C. Substanz ergaben 14,2 C.C. Gas bei 226,604 Mm. Druck und 21,8° O.

Kohlenoxyd: $Cu_2O,SO_2 + NH_3$ absorbirte 5,8 C.C. = 10,72 p.C. des Gasgemenges. Durch Versuch I waren 40,15 p.C. absorbirbares aus Kohlensäure und Sauerstoff bestehendes Gas nachgewiesen worden, und ergab somit dieser Versuch nur die Bestätigung des vorigen; wodurch schliesslich das Nichtvorhandensein des Kohlenoxyds erwiesen war.

	100 Grm. oder durchschnittlich 79,59 C.C. Substanz ergaben an trocknem Gas bei Normaldr. und Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus			
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure	Kohlenoxyd
I.	27,81	6,14	59,79	30,07	
II.	29,44	6,65	59,28	34,07	0

Zusammenstellung in durchschnittlichen Zahlenwerthen. 100 C.C. der Substanz ergaben 135,23 C.C. feuchtes Gas bei 239,662 Mm. Druck und 22,7° C.; somit hatte 1 C.C. der Substanz 1,36 C.C. feuchtes Gas verdichtet = 0,35 C.C. trocknem Gas bei Normaldruck und Temperatur.

100 Volumina des Gases bestehen aus:

6,39	Sauerstoff
59,59	Stickstoff
34,02	Kohlensäure
100,00	

Bei Vergleichung der aus Versuch A und B resultirenden Durchschnittszahlen ergiebt sich, dass feuchter und trockner Thon gleiche Gasmengen enthielten. Jedoch war das aus dem feuchten Thon erhaltene Gas reicher an Sauerstoff und Kohlensäure.

Gartenerde. Ungefähr 24 Stunden nach einem mehrtägigen Regenwetter wurde Gartenerde auf Gase untersucht. Das 16 p.C. Wasser enthaltende Material zeigte folgendes Verhalten.

I. 15,350 Grm. entsprechend 10 C.C. Substanz ergaben 3,6 C.C. Gas bei 709,070 Mm. B. und 18,7° C.

3,6 + H = 7,2 C.C.; das Gasgemenge entzündete sich durch den elektrischen Funken nicht.

II. 14,420 Grm. entsprechend 10 C.C. Substanz ergaben 7 C.C. Gas bei 171,070 Mm. Druck und 18,7° C.

Kohlensäure: Durch Kalilauge verschwanden 1,7 C.C.

Sauerstoff: Pyrogallussäure absorbirte 0,2 C.C.

III. 13,120 Grm. entsprechend 10 C.C. Substanz gaben 8,9 C.C. Gas bei 168,070 Mm. Druck und 23,7° C.

Kohlenoxyd: $Cu_2O,SO_2 + NH_3$ absorbirte 3,2 C.C. Gas; nach Abzug der durch die vorhergehenden Versuche nachgewiesenen aus Sauerstoff und Kohlensäure bestehenden 26,91 p.C. Gas verblieben 8,75 p.C. Kohlenoxydgas.

Ammoniak und *Salpetersäure.* Zur Ammoniakbestimmung wurden 20 Grm. Substanz verwandt. Bei Verdünnung der vorgeschlagenen 10 C.C. Normalschwefelsäure auf 200 C.C., entsprechen 2 C.C. = 0,9 $^1/_{10}$ Normalnatronlauge; diess ergiebt 0,106 p.C. Ammoniak.

Salpetersäure konnte nicht nachgewiesen werden.

	100 Grm. oder durchschnittlich 69,94 C.C. Substanz ergaben an trocknem Gas bei Normaldr. und Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus			
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure	Kohlenoxyd
I.	19,93	0			
II.	9,22	2,85	73,09	24,06	
III.	11,96	2,85	64,34	24,06	8,75

Zusammenstellung in durchschnittlichen Zahlenwerthen. 100 C.C. der Substanz ergaben 66,62 C.C. feuchtes Gas bei 349,40 Mm. Druck und 20,5° C.; somit ergab 1 C.C. der Substanz 0,66 C.C. feuchtes Gas = 0,19 C.C. trocknem Gas bei Normaldruck und Temperatur.

100 Volumina des Gases bestehen aus:

2,85 Sauerstoff
64,34 Stickstoff
24,06 Kohlensäure
8,75 Kohlenoxyd
100,00

B. Dieselbe Gartenerde ergab im lufttrocknen Zustande:

I. aus 14,180 Grm. entsprechend 10 C.C. Substanz 8,0 C.C. Gas bei 709,070 Mm. Druck und 20° C.

$8{,}0 + \frac{H}{4} = 13{,}3$; das Gasgemenge konnte durch den elektrischen Funken nicht entzündet werden.

II. 14,740 Grm. entsprechend 10 C.C. Substanz ergaben 15,8 C.C. Gas bei 285,070 Mm. Druck und 22,5° C.

Kohlensäure: Nach Zulassung von Kalilauge vorschwanden 5,3 C.C.

Sauerstoff: Durch Pyrogallussäure verschwanden ferner 0,4 C.C.

III. 13,100 Grm. entsprechend 10 C.C. Substanz gaben 14,8 C.C. Gas bei 273,070 Mm. Druck und 23,7° C.

Kohlenoxyd: war nicht vorhanden, denn $Cu_2O,SO_2 + NH_3$ absorbirte nur 4,6 C.C. = 34,95 p.C. des Gasgemenges; da nun durch die vorhergehenden Versuche 35,65 p.C. absorbirbares Gas nachgewiesen wurden, so ergiebt vorliegender Versuch nun die Bestätigung des bei II erhaltenen Resultats.

Die in der feuchten Gartenerde nachgewiesene Ammoniakmenge konnte in der lufttrockenen Substanz nicht mehr aufgefunden werden, welcher Umstand sich bei der geringen Bindungsfähigkeit der trockenen Substanzen für dasselbe erklärt.

Salpetersäure wurde in der trockenen Substanz eben so wenig wie in der feuchten Gartenerde gefunden.

	100 Grm. oder durchschnittlich 71,56 C.C. Substanz ergaben an trocknem Gas bei Normaldr. und Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus			
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure	Kohlenoxyd
I.	47,81	0			
II.	34,05	2,39	64,35	33,26	
III.	32,97	1,69	65,05	33,26	0

Zusammenstellung in durchschnittlichen Zahlenwerthen. 100 C.C. der Substanz ergaben 128,82 C.C. feuchtes Gas bei 422,404 Mm. Druck und 22° C.; somit verdichtete 1 C.C. der Substanz

1,28 C.C. feuchtes Gas = 0,53 C.C. trocknem Gas bei Normaldruck und Temperatur.

100 Volumina des Gases bestehen aus:

2,04 Sauerstoff
33,26 Kohlensäure
64,70 Stickstoff
100,00

Während bei geringem Feuchtigkeitsgehalte trockner und feuchter Thon annähernd gleiche Gasmengen absorbirten, verminderte sich der Gasgehalt auffällig bei zunehmendem Wassergehalt der Gartenerde, so dass nur in der trockenen Erde eine Verdichtung des absorbirten Gases nachgewiesen werden konnte.

Saalschlamm. Saalschlamm wurde in feinster Zertheilung längere Zeit aufbewahrt und lufttrocken untersucht.

I. 11,910 Grm. entsprechend 10 C.C. Substanz ergaben 8,0 C.C. Gas bei 704,837 Mm. Druck und 20° C.

8,0 + H = 13,4 C.C.; das Gasgemenge konnte nicht verpufft werden.

II. 11,380 Grm. entsprechend 10 C.C. Substanz ergaben 15,9 C.C. Gas bei 214,837 Mm. Druck und 22,5° C.

Kohlensäure: Durch Kalilauge verschwanden 3,0 C.C.

Sauerstoff: Nach Zulassung von Pyrogallussäure erfolgte keine Absorption, sondern zeigte sich nur eine geringe Bildung von Rothgerbsäure.

III. 12,190 Grm. entsprechend 10 C.C. Substanz ergaben 14,7 C.C. Gas bei 240,604 Mm. Druck und 22,5° C.

Kohlenoxyd: Durch $Cu_2O,SO_2 + NH_3$ verschwanden 4,8 C.C. = 32,31 p.C. des Gasgemenges, wovon Versuch II zufolge 18,61 p.C. CO_2 abzuziehen sind. Die übrigen 13,70 p.C. bestanden, da Sauerstoff und in Spuren vorhanden war, aus Kohlenoxyd.

	100 Grm. oder durchschnittlich 84,55 C.C. Substanz ergaben an trocknem Gas bei Normaldr. und Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus			
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure	Kohlenoxyd
I.	56,30	0			
II.	33,04	0		18,61	
III.	32,24	0	67,69	18,61	13,70

Zusammenstellung in durchschnittlichen Zahlenwerthen. 100 C.C. der Substanz ergaben 129,22 C.C. feuchtes Gas bei 386,759 Mm. Druck und 21,6° C.; somit hatte 1 C.C. der Substanz 1,29 C.C. feuchtes Gas verdichtet = 0,47 C.C. trocknem Gas bei Normaldruck und Temperatur.

100 Volumina des Gases bestehen aus:

67,69	Stickstoff
18,61	Kohlensäure
13,70	Kohlenoxyd
100,00	

B. Hierauf wurde Schlamm angefeuchtet und bei öfterem Umrühren dem ungehinderten Zutritt der Atmosphäre ausgesetzt. Nach ungefähr 24 Stunden untersucht, ergab das durchschnittlich 6 p.C. Wasser enthaltende Material folgende Gasmengen

I. 11,800 Grm. entsprechend 10 C.C. Substanz ergaben 9,8 C.C. Gas bei 185,070 Mm. Druck und 23,7° C.

Kohlensäure: Durch Kalilauge verschwanden 3,0 C.C.

Sauerstoff: Nach Zulassung von Pyrogallussäure erfolgte keine Absorption, sondern bildete sich nur eine geringe Menge von Rothgerbsäure.

II. 10,780 Grm. entsprechend 10 C.C. Substanz ergaben 10,8 C.C. Gas bei 171,070 Mm. Druck und 23,7° C.

Kohlenoxyd: War nur in geringer Menge vorhanden, denn $Cu_2O,SO_2 + NH_3$ absorbirte 3,4 C.C. = 31,79 p.C. des Gasgemenges. Da nun Versuch I zufolge Sauerstoff nicht vorhanden war, wohl aber 30,56 p.C. Kohlensäure nachgewiesen wurden, so verbleiben nach deren Abzug 1,23 p.C. Kohlenoxyd.

III. 12,890 Grm. 10 C.C. Substanz entsprechend ergaben 16,6 C.C. Gas bei 266,837 Mm. Druck und 28,7° C.

Kohlenoxyd: Zur Controle des durch Versuch II erhaltenen Resultats wurde abermals auf Kohlenoxyd geprüft.

Durch $Cu_2O,SO_2 + NH_3$ verschwanden 5,9 C.C. Gas = 33,53 p.C. des Gasgemenges, wovon nach den vorigen Versuchen 30,56 p.C. Kohlensäure abzurechnen sind; es verbleiben dann 2,97 p.C. Kohlenoxyd.

	100 Grm. oder durchschnittlich 84,06 C.C. Substanz ergaben an trocknem Gas bei Normaldr. und Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus			
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure	Kohlenoxyd
I.	16,35	0		30,56	
II.	18,08	0	68,21	30,56	1,23
III.	37,93	0	66,47	30,56	2,97

Zusammenstellung in durchschnittlichen Zahlenwerthen. 100 C.C. der Substanz ergaben 122,93 C.C. feuchtes Gas bei 210,993 Mm. Druck und 25° C.; somit verdichtete 1 C.C. der Substanz 1,22 C.C. feuchtes Gas = 0,28 C.C. trocknem Gas bei Normaldruck und Temperatur.

100 Volumina des Gases bestehen aus:

67,34 N
30,56 CO_2
2,10 CO
100,00

Vergleichen wir die aus Versuch A und B resultirenden Durchschnittszahlen, so ergiebt sich auch für den feuchten Schlamm, in gleicher Weise, wie für die feuchte Gartenerde bereits nachgewiesen, eine Abnahme der absorbirten Gasmengen.

Beachtenswerth ist ferner die schnelle Umbildung des im trockenen Schlamme enthaltenen Kohlenoxyds zu Kohlensäure bei Zutritt von Feuchtigkeit.

C. Das Material wurde nun wieder getrocknet und lufttrocken untersucht.

I. 12,160 Grm. 10 C.C. Substanz entsprechend ergaben 11,7 C.C. Gas bei 226,953 Mm. Druck und 25° C.

Kohlensäure: Durch Kalilauge verschwanden 1,9 C.C.

Sauerstoff: Pyrogallussäure absorbirte 1,1 C.C.

II. 10,800 Grm. entsprechend 10 C.C. Substanz gaben 11,6 C.C. Gas bei 257,953 Mm. Druck und 27,5° C.

Kohlenoxyd: $Cu_2O,SO_2 + NH_3$ absorbirte 3,8 C.C. = 32,60 p.C. des Gasgemenges; durch den vorhergehenden Versuch wurden nun 25,16 p.C. absorbirbares aus Sauerstoff und Kohlensäure bestehendes Gas nachgewiesen und haben wir somit die nach Abzug der 25,16 p.C. restirenden 7,44 C.C. *Gas* als Kohlenoxyd zu berechnen.

	100 Grm. oder durchschnittlich 87,10 C.C. Substanz ergaben an trocknem Gas bei Normaldr. und Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus			
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure	Kohlenoxyd
I.	23,51	9,09		16,07	
II.	29,53	9,09	67,40	16,07	7,44

Zusammenstellung in durchschnittlichen Zahlenwerthen. 100 C.C. Substanz ergaben 115,72 C.C. feuchtes Gas bei 242,453 Mm. Druck und 26,2° C.; somit hatte 1 C.C. der Substanz 1,15 C.C. feuchtes Gas verdichtet = 0,30 C.C. trocknem Gas bei Normaldruck und Temperatur.

100 Volumina des Gases bestehen aus:

9,09	Sauerstoff
67,40	Stickstoff
16,07	Kohlensäure
7,44	Kohlenoxyd
100,00	

Es ergaben somit das feuchte Material und die unmittelbar nach dem Trocknen untersuchte Substanz gleiche Gasmengen. Im Uebrigen zeigte die wieder getrocknete Substanz ein dem anfänglich sub A untersuchten lufttrockenen Schlamm ähnliches Verhalten gegen Gase.

Kohle. Die schon einmal untersuchte Kohle von Coniferenholz wurde fein zertheilt, wiederholt angefeuchtet, und noch feucht untersucht.

I. 4,100 Grm. entsprechend 10 C.C. Substanz ergaben 9,8 C.C. Gas bei 706,953 Mm. Druck und 25° C.

9,8 + H = 16,2; der elektrische Funke entzündete das Gasgemenge nicht.

II. 4,430 Grm. 10 C.C. Substanz entsprechend ergaben 17,2 C.C. Gas bei 252,953 Mm. Druck und 26,2° C.

Kohlensäure: Die Absorption mit Kalilauge ergab 1,6 C.C.

Sauerstoff: Durch Pyrogallussäure verschwanden 0,4 C.C.

III. 4,190 Grm. entsprechend 10 C.C. Substanz ergaben 15,2 C.C. bei 298,953 Mm. Druck und 27,5° C.

Kohlenoxyd: $Cu_2O,SO_2 + NH_3$ absorbirte 2,2 C.C. = 14,40 p.C. des Gasgemenges; nach Abzug der durch den vorhergehenden Versuch gefundenen 11,27 p.C. betragenden ab-

sorbirbaren Gasgemenge, verbleiben 3,13 p.C. als Kohlenoxyd zu berechnendes Gas.

	100 Grm. oder durchschnittlich 235,84 C.C. Substanz ergaben an trocknem Gas bei Normaldr. und Temp.	100 Volumina des Gases bestehen aus			
		Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure	Kohlenoxyd
I.	196,58	0			
II.	106,09	2,12		9,15	
III.	117,66	2,12	85,60	9,15	3,13

Zusammenstellung in durchschnittlichen Zahlenwerthen. 100 C.C. der Substanz ergaben 139,31 C.C. feuchtes Gas bei 419,620 Mm. Druck und 26,2° C.; somit hatte 1 C.C. der Substanz 1,39 C.C. feuchtes Gas verdichtet = 0,59 C.C. trocknem Gas bei Normaldruck und Temperatur.

100 Volumina des Gases bestehen aus:

2,12 Sauerstoff
85,60 Stickstoff
3,13 Kohlenoxyd
9,15 Kohlensäure
100,00

Es ergab somit die feuchte Coniferenholzkohle im Vergleich zu dem früher im trockenen Zustande untersuchten Material weniger Gas.

Während jedoch die trockene Kohle ausschliesslich Stickstoff ausgab, hatte die feuchte Substanz auch Sauerstoff aufgenommmen und war die Vereinigung desselben mit der absorbirenden Substanz zu Kohlenoxyd und Kohlensäure jedenfalls durch den Wassergehalt beschleunigt, bereits erfolgt.

Schliesslich wurde ein frisch ausgeglühter Kohlencylinder von 0,830 Grm. Gewicht im Eudiometer einer Sauerstoff-Atmosphäre ausgesetzt. Derselbe hatte nach 24 Stunden wieder 1,5 C.C. Gas aufgenommen. Hierauf im Quecksilberapparat behandelt, ergab derselbe die gleiche Menge Sauerstoff, und war somit die gesammte Sauerstoffmenge noch unverbunden vorhanden. Es bestärkt dieses Resultat die Annahme, dass nur bei bedeutenderem Wassergehalte eine schnellere Vereinigung des absorbirten Sauerstoffs zu Kohlenoxyd und Kohlensäure stattfindet.

Als Schluss erlaube ich mir nur kurz folgende Hauptresultate hervorzuheben.

Die verschiedenen Substanzen enthielten die Gemengtheile der Atmosphäre in qualitativ und quantitativ wechselnden Mengen.

Die Substanzen hatten diese Gase verdichtet und zwar beträgt diese Verdichtung oft das mehrfache des Volums der Substanz.

Die gefundenen Gase sind sämmtlich constante Bestandtheile der Atmosphäre mit Ausschluss des Kohlenoxyds, dessen Auftreten sich als Uebergangsstufe bei der Kohlensäurebildung erklärt.

Betrachtet man die Verhältnisse, in denen die Gase sich vorfanden, so ist hervorzuheben, dass besonders Kohlensäure durchweg in bedeutend grösserer Menge, als in der Luft vorhanden war, Sauerstoff hingegen zumeist in geringerer Menge, oft sogar, wie in der Kreide, gar nicht nachgewiesen werden konnte.

Letzteres Resultat ist besonders beachtenswerth, da zufolge desselben vielleicht die Folgerung zulässig ist, dass nicht nur nach bisheriger Annahme der Sauerstoff, sondern auch der Stickstoff verdichtet wird, um in chemische Verbindungen überführt zu werden.

Der bedeutende Kohlensäuregehalt des Eisenoxyds und der Thonerde im nicht geglühten Zustande lässt wohl vermuthen, dass diese beiden Bodenbestandtheile, welche als Pflanzennahrungsmittel untergeordnetes Interesse bieten, bei ihrer allgemeinen Verbreitung in der Natur, durch ihr Absorptionsvermögen für Kohlensäure Bedeutung für die Pflanzenernährung haben.

XC.

Ueber die Bestimmung der von festen Körpern absorbirten Gasarten.

Von

Prof. Dr. E. Reichardt in Jena.

(Aus den Mittheilungen von der landwirthschaftlichen Versuchsstation an der Universität Jena.)

(Vom Verf. mitgetheilt.)

Schon längst war es eine fühlbare Lücke bei der Betrachtung des Verhaltens des Bodens zu der Pflanze, oder, bei dem weitesten Gesichtspunkte, in dem Verhalten fester Körper zu den umgebenden Gasarten, hier auch nirgends die Spur einer vergewissernden Andeutung zu finden.

Die fast einzigen und anerkannten Untersuchungen von de Saussure betreffen umgekehrt das Verhalten eines bestimmten Körpers, z. B. der Kohle, zu verschiedenen Gasarten, oder schliessen sich im Allgemeinen den längst beliebten Untersuchungen über das Absorptionsvermögen einer Substanz für Gasarten an. Dass diese Untersuchungen nichts zu thun haben mit dem Gesichtspunkte, von welchem ich mir hier erlaubte, Versuche anstellen zu lassen, wird wohl Jedem einleuchten, welcher mit Aufmerksamkeit und Einsicht die mühevollen Experimente verfolgt, wie sie mit unermüdlichem Fleisse Herr Blumtritt ausgeführt hat und augenblicklich noch vermehrt.

Während die Methode, feste Substanzen in ihrem Absorptionsvermögen von Gasen zu untersuchen, längst erkannt und sehr leicht festzustellen war, indem sie mit ähnlichen Versuchen bei Flüssigkeiten übereinstimmten, so war der hier zu befolgende Weg ohne brauchbaren Vorgang. Regnault untersuchte die von Wasser absorbirten Gasarten und bestimmte dieselben in einer gewissen Menge durch Kochen oder durch Austreiben der Gase durch die Siedhitze. Die ersten Versuche wurden dem folgend hier ebenso angestellt, allein sehr bald die Unbrauchbarkeit eingesehen. Wie Blumtritt im Eingange seiner Arbeit angegeben, entweicht 1) schon

bei dem Einbringen der festen Stoffe in Wasser Gas, welches der Bestimmung entgeht; 2) werden leichtere Stoffe, wie Thon, Kreide u. s. w., mit übergerissen; 3) tritt zu häufig eine Zertrümmerung der Gefässe ein, welche zum Mindesten das Resultat unbrauchbar macht und 4) wurde endlich durch die mitgetheilten Versuche erwiesen, dass selbst gekochtes oder ganz frisch destillirtes Wasser sehr verschiedene Mengen von Gasen enthalten, je nach den äusseren Verhältnissen, welche wenigstens nicht so leicht erkennbar sind, um der Berechnung dienen zu können. Bei einem Versuche, der Constitution des Apparates dadurch mehr Beweglichkeit zu geben, dass zwischen den Röhren Kautschuk eingeschaltet wurde, ergab sich sogar das schliesslich nicht besonders auffällige Resultat, dass bei den etwas höheren Druckverhältnissen dieses Material sehr gut den Durchgang von Luft gestattete und so diese Anwendung unmöglich machte. Mögen diese Andeutungen genügen, um hinzuweisen, dass nicht nur wenige Versuche nöthig waren, um den einfachen Apparat zu begründen, welcher in vorstehender Arbeit sich angegeben findet. Die Erhitzung im Paraffinbade eignet sich nicht nur durch die leichte und angenehme Handhabung, wie auch durch die so erreichte höhere Temperatur, fast um die Hälfte höher, als die sonst gebräuchliche Temperatur des siedenden Wassers.

So zahlreich übrigens diese ersten Versuche sind, welche hier der Oeffentlichkeit übergeben wurden, so sind dieselben jedoch immerhin als die ersten noch mannigfach mangelhaften zu bezeichnen und mögen spätere Analysen auch genauere Resultate ergeben, so genügt es vor der Hand, die Bahn gebrochen zu haben, um auf diese so wichtigen Verhältnisse aufmerksam zu machen und den Weg der Untersuchung angedeutet zu haben. Mögen diese Versuche eine eigentliche Physik des Bodens begründen helfen! Dennoch möchte ich die schon gewonnenen Resultate nicht unterschätzen, wovon die folgende, genauere Besprechung zeugen wird, worin jedoch der besseren Einsicht wegen nur die schliesslich gewonnenen Zahlen Erwähnung finden.

Wie gewöhnlich allmählich Verbesserungen und Vervollkommnungen in der Methode erkannt werden, so wurde auch

hier erst später die gleichzeitige, annähernde Volumbestimmung des festen Körpers mit angegeben, d. h. die zur Analyse dienende Glasröhre wurde bis zu 5 oder 10 C.C. Inhalt mit Substanz möglichst dicht durch wiederholtes Aufklopfen gefüllt, worauf sich dann die betreffenden Angaben beziehen.

Kohlen. Es ist bekannt, dass die Kohlen ein sehr starkes Absorptionsvermögen für Gase besitzen und basirt diese Kenntniss auf den anerkannten Untersuchungen von de Saussure. Berzelius theilt dieselben folgend mit*):

„de Saussure stellte seine Versuche mit Buchsbaumkohle an, die er nach starkem Glühen unter Quecksilber ablöschte. Sie absorbirte, bei + 12° R. und 26,895″ Barometerstand, von nachfolgenden Gasen sovielmal ihr eigenes Volum, als die beigesetzten Zahlen anzeigen; nämlich:

Ammoniakgas	90	Chlorwasserstoffsäure	85
Schwefligsaures Gas	65	Schwefelwasserstoffgas	55
Stickoxydulgas	40	*Kohlensäuregas*	35
Kohlenwasserstoff, C_4H_4,	35	Kohlenoxydgas	9,42
Sauerstoffgas	9,25	*Stickgas*	7,5
Wasserstoffgas	1,75	Stickoxydgas	38

„Nach 24 Stunden hörte alle Absorption auf, ausgenommen beim Sauerstoffgas, welches unaufhörlich, jedoch im abnehmenden Verhältniss eingesogen wird und dabei kohlensaures Gas bildet, welches die Kohle an sich behält. Dessenungeachtet geht die Absorption des Sauerstoffgases in einem ganzen Jahre nicht weiter, als bis ungefähr zum 14fachen Volumen der Kohle.“

„Ist die Kohle von Feuchtigkeit durchdrungen, so vermindert sich ihr Vermögen, Gase einzusaugen, um ein Bedeutendes, so dass sie nunmehr nicht halb soviel mehr aufnehmen kann; und giesst man Wasser auf eine mit Gas gesättigte Kohle, so lässt sie einen Theil davon wieder fahren. Vom kohlensauren Gase lässt die Kohle 17 Volumina fahren und behält nur 18 zurück; vom Sauerstoff giebt sie $3^1/_4$, vom Stickgase $6^1/_2$, vom Wasserstoffgase $1^1/_{10}$ Volumina wieder von sich, das Uebrige bleibt in der feuchten Kohle zurück.“

*) Lehrbuch der Chemie. 1833. Bd. 1, S. 281.

Diese desshalb wörtlich gegebenen Notizen umfassen so ziemlich unsere heutigen Kenntnisse dieses Verhaltens. Es leuchtet wohl ein, dass ein derartiges Verhältniss einer Kohle zu einem bestimmten Gase nicht auf die Umstände bei gleichzeitiger Gegenwart mehrerer übertragen werden kann, nicht auf die Einwirkung des Gemisches der Atmosphäre mit den schwankenden Feuchtigkeitsgraden. Die Absorptionszahlen der hier besonders wichtigen Gase sind in der obigen Zusammenstellung hervorgehoben.

Die Prüfungen des Herrn Blumtritt gingen von der zufällig vorhandenen Glühkohle des Laboratoriums, meistens Fichtenkohle, aus und zu bestimmten, selbst bereiteten Kohlensorten über, unmittelbar anschliessend auch zur Thierkohle.

100 Grm. der Substanz ergaben an C.C. Gas:

	I.	II.	III.
Gewöhnliche Holzkohle	111,40	217,02	—
Dieselbe angefeuchtet und unvollständig getrocknet	196,58	106,09	117,66
Kohle von *Populus pyramidalis* . . .	485,06	442,03	473,77
„ „ *Fraxinus excelsior*	375,38	519,54	424,08
„ „ *Alnus glutinosa*	259,37	378,11	214,74
Thierkohle, fein gepulvert	99,90	72,38	81,03
„ , mit Salzsäure behandelt . .	220,62	151,59	161,83

oder 100 Volumina Kohle gaben an Volumen Gas:

Gewöhnliche Holzkohle	?	?	?
Dieselbe befeuchtet und unvollständig getrocknet	80,6	47,0	49,3
Kohle von *Populus pyramidalis* . . .	?	177,7	213,2
„ „ *Fraxinus excelsior*	144,9	180,8	151,4
„ „ *Alnus glutinosa*	99,6	150,2	80,1
Thierkohle, fein gepulvert	107,0	76,0	91,0
„ , mit Salzsäure behandelt . .	128,8	85,5	92,5

Da diese Versuche darauf hinausgingen, die gewöhnlichen Absorptionsverhältnisse zu erforschen, so konnten natürlich nur luftfeuchte Kohlen Anwendung finden, diess erklärt demnach, auch gemäss den Untersuchungen de Saussure's, die weit geringeren Gasmengen. Alle diese Resultate sind, besonders auf Volumina bezogen, sehr bedeutend niedriger, als de Saussure bei den einzelnen Gasarten erhielt. Die Erwärmung geschah stets im Parafinbade, bis zu 140° C.

steigend und wirkte diese Temperatur während dem eigentlichen Austreiben der Gase ununterbrochen auf die Substanz ein. Trotzdem wurden nicht allein hier bei der Kohle, sondern auch bei anderen Substanzen, bei äusserlich ganz gleichem Material, sehr ungleiche Mengen von Gas erzielt, z. B. bei den ersten Versuchen mit Thierkohle, oder auch bei der gewöhnlichen Holzkohle. Erklärungen für solche Verschiedenheiten sind am Ende leicht zu geben, aber schwer zu beweisen, ob dieselben auch wirklich, z. B. in der zufällig verschiedenen Porosität u. s. w. begründet wären.

Die Gase wurden auf folgende Theile untersucht und bestanden in 100 Volumtheilen aus:

		Stickstoff	Sauerstoff	Kohlensäure	Kohlenoxyd
Gewöhnliche Holzkohle . . .	I	100	0	0	0
	II	100	0	0	0
Dieselbe mehr feucht	I	—	0	—	—
	II	—	2,12	9,15	—
	III	85,60	—	—	3,13
Kohle von *Populus pyramidalis* .	I	—	0	—	—
	II	83,46	0	16,54	—
	III	83,54	0	16,46	—
Kohle von *Fraxinus excelsior* .	I	76,27	14,63	9,10	—
	II	—	15,04	—	—
	III	75,96	14,94	9,10	0
Kohle von *Alnus glutinosa* . .	I	—	0	5,42	—
	II	—	0	—	—
	III	88,27	0	5,42	6,31
Thierkohle	I	—	0	—	—
	II	55,74	0	44,26	0
	III	52,64	0	47,36	—
Mit Salzsäure behandelt . . .	I	—	0	—	—
	II	93,58	0	6,42	—
	III	93,61	0	6,37	—

Auch auf den Gehalt an *Ammoniak* und *Salpetersäure* wurde Rücksicht genommen, jedoch nur ein Mal und zwar bei der frisch dargestellten Kohle von *Populus pyramidalis* 0,042 p.C. *Ammoniak* gefunden, *Salpetersäure,* wie auch denkbar, nie.

Wie aus den in der vorhergehenden Abhandlung von [illegible]tritt speciell gegebenen Untersuchungen leicht ersehen [illegible] kann, wurde die An- oder Abwesenheit des Sauerstoffs [illegible]h ein Experiment für erwiesen genommen, sondern

sowohl die Verpuffung, wie die Absorption durch Pyrogallussäure fanden stets sich controlirende Verwendung. 0 bedeutet demgemäss in der gegebenen und den folgenden Zusammenstellungen das Resultat eines Experimentes ohne Erfolg; wo dagegen ein Strich gegeben ist, wurde die Prüfung auf die rubrificirte Substanz nicht vorgenommen, z. B. bei Bestimmung der Kohlensäure und des Kohlenoxyds ist in demselben Versuche nicht gleichzeitig der Sauerstoff ermittelt worden u. s. w.

Die stets hervortretenden Mengen des Stickstoffs sind wohl zuerst auffällig, aber nicht mehr, wenn man alle diese vielfältigen Versuche durchgesehen hat, da fast überall ein bedeutendes Uebermaass, weit grösser, als in der atmosphärischen Mischung, nachgewiesen wird. Bei der gewöhnlichen Holzkohle wurde sogar nur Stickstoff gefunden, spätere Wiederholungen ergaben noch Kohlensäure, allein die Gase bei der Kohle von *Alnus glutinosa* oder der mit Salzsäure behandelten Thierkohle enthielten erstere 88,3 Vol. p.C. Stickstoff, letztere sogar 93,6 p.C., demnach sehr annähernde Resultate.

Ist die Menge des Sauerstoffs zu gering, gegenüber den anderen Gasarten, so entscheidet die Verpuffung mit Wasserstoffgas natürlich nicht mehr, sondern diese geringen Quantitäten werden nur durch Absorption mit Pyrogallussäure ermittelt, wesshalb der eine Versuch vielleicht keinen, der zweite eine kleine Menge von Sauerstoff erweist.

Höchst interessant ist aber jedenfalls die fast gänzliche Abwesenheit von *Sauerstoff* bei den Kohlen überhaupt, nur bei der frischgeglühten Kohle von *Fraxinus excelsior* findet sich eine bedeutende Menge, ein wenig auch bei der befeuchteten, gewöhnlichen Holzkohle. Zwei Mal, nämlich bei der befeuchteten Kohle und bei der Kohle von *Alnus glutinosa* wurde Kohlenoxydgas gefunden, bei den anderen Kohlen dagegen nicht. Ebenso beachtenswerth sind die bedeutenden Veränderungen, welche die Thierkohle in den absorbirten Gasarten erleidet, sobald ihr durch Säure der grösste Theil der Aschenbestandtheile entzogen ist, besonders in Hinsicht auf die Kohlensäure.

Selbst innerhalb der verschiedenen Arten der frisch dargestellten Holzkohlen sind sehr erhebliche Verschiedenheiten erwiesen. Die Kohlen von *Populus pyramidalis* und *Alnus glutinosa* enthalten keinen *Sauerstoff*, diejenigen von *Fraxinus excelsior* auffallend viel, jedoch ist zu bedenken, dass schliesslich eine sehr kurze, oder verschieden lange Berührung mit der Atmosphäre ganz andere Resultate ergeben kann. Ebenso verschieden zeigen sich die Mengen der *Kohlensäure*. Das Vorkommen und die Erzeugung derselben stehen im innigen Zusammenhange mit den schönen, neuen Untersuchungen von F. Varrentrapp über die Oxydation der möglichst reinen Steinkohlen oder Braunkohlen*). Derselbe beweist, dass sich bei allen Temperaturen über 0°—180° aus den genannten Kohlen Kohlensäure bei Einwirkung der Luft erzeugt, je mehr, je höher die Wärmegrade. Varrentrapp beweist ferner die gleiche Bildung der Kohlensäure bei Sägespänen, auch bei Gartenerde. Eine Wärme von 12° genügte, um bei Gartenerde durch Ueberleiten von nicht trockner Luft Kohlensäure in Menge zu erzeugen, dagegen sank diese Bildung bei 0° auch fast auf Null zurück. Auf die Anwesenheit von Kohlenoxydgas scheint Varrentrapp nicht geprüft zu haben.

Endlich wurde ein Kohlencylinder nach frischem Glühen unter Sauerstoff gebracht, derselbe wog 0,830 Grm. und absorbirte 1,5 C.C. Gas in 24 Stunden. Genau dieselbe Menge Sauerstoff wurde bei der sofort folgenden Untersuchung wieder gefunden, so dass ein so rascher Uebergang in chemische Verbindung, wie nicht denkbar, auch nicht nachweisbar war.

Vergleicht man jedoch diese so mannigfachen Resultate der von den Kohlen aufgenommenen Gase mit den Bestimmungen von de Saussure über das Verhalten möglichst *gasfreier* Kohlen und zwar der Buchsbaumkohle zu bestimmten Gasen, so treten sehr gewichtige Aenderungen hervor. Die grösste Menge gewährt hier immer der Stickstoff, von welchem nach de Saussure die gasfreie Kohle verhältnissmässig sehr wenig aufnimmt, mehr wird Sauerstoff absorbirt, unsere Resultate ergeben grossentheils gar keinen. Ferner absorbirt

*) Dingler's polyt. Journ. 1865. Bd. 175, 156 und 178, 379.

die Kohle viel Kohlensäure, bis zu dem 35fachen Volumen, hier sind sehr schwankende Mengen gefunden worden, jedoch nicht zu vergleichen mit diesen unverhältnissmässig grossen Quantitäten. Am meisten absorbirt die Kohle Ammoniakgas und unter den gewöhnlichen Verhältnissen enthält sie fast nichts oder nur Spuren davon.

Dem Verhalten der Kohlen reihet sich am besten die Untersuchung über den Torf an:

Torf. Zu den Versuchen diente ein Holztorf aus hiesiger Gegend, dessen Zusammensetzung und sonstigen Verhältnisse schon bekannt sind *). Derselbe enthielt bei früheren Untersuchungen im lufttrockenen Zustande

0,335 p.C. *Ammoniak* und
0,421 „ Salpetersäure.

100 Grm. desselben ergaben an C.C. Gas:

I.	II.	III.
221,11	140,04	126,59

Die bedeutenden Differenzen müssen sich einstweilen aus dem leicht sehr verschiedenen Mischungsverhältniss der Theile erklären.

100 Volumina des Gases bestanden aus:

	Stickstoff	Sauerstoff	Kohlensäure	Kohlenoxyd
I	44,84	4,60	50,56	—
II	—	0	—	—
III	48,63	0	51,37	0

Uebereinstimmend wenig *Sauerstoff*, dagegen sehr viel *Kohlensäure* und verhältnissmässig, dem Sauerstoff gegenüber, auch sehr viel *Stickstoff*.

Gartenerde. Es wurde hierzu eine nahe liegende kalkreiche und an organischen Substanzen verhältnissmässig arme Gartenerde genommen. Dieselbe enthielt frisch 16 p.C. Wasser und 0,206 p.C. Ammoniak, keine Salpetersäure. Gleichzeitig wurde die gleiche Erde an der Luft getrocknet noch ein Mal untersucht und ergab dann weder Ammoniak, noch Salpetersäure.

---

*) *Zeitschr. f. d. Landw.* 1864. S. 215.

100 Grm. der Gartenerde ergaben an C.C. Gas:

	I.	II.	III.
frisch, feucht .	19,93	9,22	11,96
lufttrocken .	47,81	34,05	32,97

oder 100 Volumina der lufttrockenen Gartenerde ergaben an Volumen Gas:

I.	II.	III.
67,8	50,2	42,8

Interessant ist die bedeutende Steigerung der Gasmengen durch den Uebergang der feuchten Erde in den lufttrockenen Zustand und giebt diess einen recht erwünschten Einblick in das nicht sichtbare Spiel der Gase gegenüber den Erdbestandtheilen, auf den gewaltigen Einfluss der wechselnden Befeuchtung und Trocknung des Bodens.

100 Volumina der Gase bestanden aus:

		Stickstoff	Sauerstoff	Kohlensäure	Kohlenoxyd
frische, feuchte Erde .	I	—	0	—	—
	II	—	2,85	24,06	—
	III	64,34	—	—	8,75
lufttrocken	I	—	0	—	—
	II	64,35	2,39	33,26	—
	III	65,05	1,69	—	0

Die Sauerstoffmenge ist auch hier gering, die feuchte, allerdings aus dumpfen Boden stammende Erde enthält Kohlenoxyd, die trockene um so mehr Kohlensäure. Sollte dieses Kohlenoxyd, welches wiederholt erwiesen wurde, nicht schädlich für die Pflanzen wirken?

Eisenoxyd. Es war natürlich, die Untersuchungen auf einzelne Oxyde auszudehnen und unter diesen steht das Eisenoxyd voran, wegen seiner vielfachen Verwendung und dem allgemeinen Vorkommen, namentlich als Bodenbestandtheil.

Die ersten Versuche geschahen mit Eisenoxydhydrat, wie es die chemische Fabrik von Trommsdorff in Erfurt liefert, es enthielt so geringe Mengen von Oxydul, dass Kaliumeisencyanid nur eine blaue Färbung hervorrief. Um den directen Gegensatz zu untersuchen, wurde dann Eisenoxyd durch Glühen von Eisenvitriol bis zur vollständigen Entfernung der Schwefelsäure dargestellt, sodann durch Fällung von Eisenchlorid mit Aetzammoniak dargestelltes Hydrat untersucht,

sowohl lufttrocken, als mit heissem Wasser gewaschen, als schwach geglüht.

100 Grm. Substanz gaben an C.C. Gas:

I.	278,56	käufliches Eisenoxydhydrat von Trommsdorff.
II.	224,64	
III.	251,57	
IV.	34,49	frisch, nach der Darstellung — durch Glühen von Eisenvitriol dargestellt.
V.	50,49	nach längerem Liegen — durch Glühen von Eisenvitriol dargestellt.
VI.	32,98	nach längerem Liegen — durch Glühen von Eisenvitriol dargestellt.
VII.	375,54	frisch dargestellt durch Fällen von Eisenchlorid durch Ammoniak, frei von Oxydul und Ammoniak.
VIII.	250,82	dasselbe, ausgewaschen mit heissem Wasser.
IX.	37,07	dasselbe, schwach geglüht.
X.	42,69	dasselbe, schwach geglüht.

Dieselben Versuche ergeben nach Volumen:

100 Volumina Substanz ergaben Vol. Gas:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
302,8	250,7	271,7	47,0	65,7	44,6	308,6	350,9	52,2	58,8

Die Gase bestanden in 100 Volumtheilen aus:

	Stickstoff	Sauerstoff	Kohlensäure		
I.	—	0	—		
II.	32,64	1,43	65,93	käufliches Hydrat.	
III.	35,30	0	64,70		
IV.	87,67	9,78	2,55	frisch	durch Glühen von Vitriol dargestellt.
V.	—	17,04	—	nach längerem Liegen	
VI.	78,06	—	4,90		
VII.	26,29	3,85	69,86	frischgefällt	Eisenoxydhydrat.
VIII.	18,90	0,91	80,19	warm gewaschen	
IX.	64,38	12,64	22,98	*schwach* geglüht	
X.	65,32	10,54	24,14		

Die Einblicke sind jedenfalls höchst interessant und führen unmittelbar zu einigen wichtigsten Schlussfolgerungen. Für mich erhält die stets so bedeutende Menge der Kohlensäure dadurch eine Bestätigung, als es mir bei den zahlreichen Untersuchungen von Eisenoxydhydrat als pharmaceutisches Präparat stets vorgekommen ist, dass die mit Salzsäure übergossene Substanz Gasblasen entwickelte, ähnlich dem Aufbrausen der Kohlensäure.

Während das Hydrat des Eisenoxyds die zwei- bis dreifache Menge an Gas ergiebt, eine für diese Verhältnisse jedenfalls *auffällige Quantität*, zeigt durch Glühen dargestelltes

Oxyd oder nur schwach geglühtes Oxydhydrat kaum den sechsten bis zehnten Theil an Gas und die Zusammensetzung dieses ist äusserst verschieden. Das Gas vom Eisenoxydhydrat enthält eine Menge, bis über 50 p.C., von Kohlensäure und fast keinen oder keinen Sauerstoff, das geglühte Eisenoxyd sehr wenig Kohlensäure, weit mehr Sauerstoff und sehr viel Stickstoff, fast annähernd der Mischung der Luft. Das schwach geglühte Hydrat steht mitten inne. Bedenkt man dabei die verschiedene Dichte der Substanzen, so gewinnt die Hydratisirung des Eisenoxyds im Boden eine grosse Wichtigkeit für die Aufnahme der Gase überhaupt und insbesondere der den Pflanzen so nothwendigen Kohlensäure, welche hier in dem locker gebundensten Zustande jeder Einwirkung leicht weichen wird, um den weiteren Zwecken der Ernährung zu dienen.

Zur besseren Einsicht in dieses Verhalten wurden einige Absorptionsversuche mit dem hier verwendeten Material angestellt und als Resultat erhalten:

100 Grm. frisch gefälltes, reines Eisenoxydhydrat von bekanntem (Nr. VII) Kohlensäuregehalt absorbirten binnen 24 Stunden noch 79,36 C.C. Kohlensäure in einer Kohlensäureatmosphäre.

100 Grm. desselben, aber schwach geglühten und dadurch von Kohlensäure möglichst befreitem Material absorbirten in gleicher Zeit und unter gleichen Verhältnissen 147,06 C.C. und

100 Grm. heiss ausgewaschenen Eisenoxydhydrats absorbirten ebenso noch 92,59 C.C. Kohlensäure.

Auch dadurch wird demnach das besonders starke Absorptionsvermögen für Kohlensäure und Eisenoxydhydrat erwiesen.

Während das wasserfreie Eisenoxyd genügend Sauerstoff absorbirt, um denselben zu Oxydationsprocessen in der Ackererde zu bieten, nimmt das später entstehende Hydrat die Kohlensäure auf, um so eine gesteigerte Fruchtbarkeit zu ermöglichen; eine Thatsache, welche mit den gewöhnlichen Beobachtungen völlig im Einklange steht.

Die Prüfungen auf *Ammoniak* und *Salpetersäure* ergaben bei diesen möglichst reinen Materialien stets negative Resultate.

Thonerde. Unmittelbar an das Eisenoxyd mussten sich nunmehr Untersuchungen über Thonerde anschliessen. Dieselbe wurde durch Fällung von Ammoniakalaun mit Ammoniak dargestellt und nach *völligem* Auswaschen getrocknet, wobei freilich, auch bei Verwendung höherer Temperatur, ein Zusammenballen und Festwerden der Substanz nicht zu umgehen war.

100 Grm. Thonerde, nur durch Trocknen an der Luft bei gewöhnlicher Stubentemperatur vom überschüssigen Wasser befreit, ergaben

69,02 C.C. Gas,

bei 100° C. getrocknet, ergab dieselbe Menge nur

10,83 C.C. Gas, oder

100 Volumina Thonerde ergaben an Volumen

lufttrocken	82,0
bei 100° C. getrocknet .	13,6

Die Gase bestanden dem Volumen nach aus:

	Stickstoff	Sauerstoff	Kohlensäure
lufttrocken . . .	40,60	0	59,40
bei 100° getrocknet	83,09	16,91	0

Die Verhältnisse sind dem Eisenoxyde entsprechend, und noch schärfer hervortretend, was in der Eigenthümlichkeit der Thonerde, so leicht zusammen zu ballen, begründet sein mag.

Als zufällig gegebenes Material wurden ferner auch Braunstein und Bleioxyd (käufliches) auf absorbirte Gase geprüft.

Braunstein. 100 Grm. gepulverter *Braunstein* gaben an C.C. Gas:

I. 9,67; II. 11,52.

Bleioxyd. 100 Grm. Bleioxyd ergaben

7,38 C.C. Gas.

Auf 100 Vol. Substanz bezogen giebt diess Vol. Gas:

Braunstein .	I	25,1
	II	28,7
Bleioxyd . .		24,4

Die Zusammensetzung der Gase war in 100 Vol.

		Stickstoff	Sauerstoff	Kohlensäure
Braunstein	I	59,77	9,56	30,67
	II	59,94	10,45	29,61
Bleioxyd . .		90,17	9,83	0

Der Kohlensäuregehalt bei dem Braunstein, wie der Stickstoff bei dem Bleioxyd und der Mangel an Kohlensäure hier sind bemerkenswerth.

Thon. Mit gewöhnlichem und auch durch Salzsäure gereinigtem Thon waren eine Reihe von Versuchen zuerst unter Wasser als Sperrflüssigkeit angestellt worden und folgten dann nur einige weitere mit hiesigem Thon, welcher gewöhnlich bis zu 25 p.C. und mehr kohlensauren Kalk enthält. Es war Thon, wie derselbe zur Ziegelfabrikation hier verbraucht wird. Die Versuche erstreckten sich zunächst weniger auf das genaue Verhältniss des Thones zu den absorbirten Gasen, als auf einen Einblick in die Resultate, weitere jetzt im Gange befindliche Analysen bestätigen jedoch die hier mitgetheilten Angaben vollständig.

Die Prüfung auf *Ammoniak* ergab 0,133 p.C.; *Salpetersäure* wurde nicht gefunden.

Derselbe den Versuchen dienende Thon wurde erst überhaupt auf den Gasgehalt geprüft, sodann etwas angefeuchtet und so untersucht und dann durch längeres Liegen und öfteres Umrühren wieder lufttrocken analysirt.

100 Grm. Thon gaben an C.C. Gas:

		angefeuchtet		wieder lufttrocken	
I.	II.	I.	II.	I.	II.
42,01	23,78	27,81	29,44	25,79	25,18

oder 100 Vol. Thon gaben Vol. Gas:

angefeuchtet		wieder lufttrocken	
I.	II.	I.	II.
34,07	36,1	40,6	37,5

Die Gase bestanden in 100 Vol.-Theilen aus:

		Stickstoff	Sauerstoff	Kohlensäure
Gewöhnlicher Thon .	I	—	21,94	—
	II	63,61	—	14,45
derselbe feucht . . .	I	59,79	6,14	34,07
	II	59,28	6,65	—
wieder trocken . . .	I	69,96	4,92	25,12
	II	70,38	4,50	—

Diese Resultate schliessen sich denjenigen bei der reinen Thonerde auf das Beste an:

1) der längere Zeit trocken gelegene Thon, welcher jedenfalls am wenigsten Wassergehalt besass, enthielt den meisten

Sauerstoff gleich der bei 100° getrockneten Thonerde und die wenigste Kohlensäure.

2) Durch die Befeuchtung wird mit einem Mal die Menge des Sauerstoffs bedeutend vermindert, die Kohlensäure vermehrt.

3) Durch das neue Trocknen wird vor Allem die Aufnahme von Stickstoff begünstigt und erreicht, übersteigt sogar die Zahl bei dem lange Zeit trocken gelegenen Thone.

Die fast immer auftretende, stärkere Aufnahme von Stickstoff, ein neues und sehr beachtenswerthes Factum, zeigt sich auch hier und ganz natürlich liegen die wichtigsten Folgerungen über den Einfluss auf Bildung von Salpetersäure etc. sehr nahe, bedürfen aber noch mancher und sehr exacter Versuche, um zu einer bindenden Gewissheit zu führen. Immerhin beweist dieser stark hervortretende Wechsel der Zusammensetzung der Gase bei ein und derselben Substanz unter veränderten Verhältnissen das Spiel der Elemente und chemischen Verbindungen, welche sowohl Pflanzennahrung bilden, wie bieten können und schliesslich sicher von maassgebendem Einflusse auf die chemischen Processe in der Ackererde sein müssen.

Saalschlamm. Proben der bedeutenden Schlammablagerung im Frühjahr 1865 im Saalthale wurden schon früher der eingehenden chemischen Untersuchung unterworfen und finden sich die bezüglichen Angaben in der Zeitschr. f. d. Landw. 1865, S. 370. Derselbe Schlamm im lufttrocknen und fein zerriebenen Zustande wurde hier der Prüfung auf Gasgehalt unterworfen.

100 Grm. trockner Saalschlamm entwickelten beim Erhitzen an C.C. Gas:

			oder 100 Vol. gaben
Lufttrocknes Gemisch . . .	I	56,30	67,3
	II	33,04	37,6
	III	32,24	39,3
angefeuchtet	I	16,35	19,3
	II	18,08	19,5
	III	37,93	48,5
wieder an der Luft getrocknet	I	29,53	31,9
	II	23,51	28,2

Die Untersuchung der Gase wurde hier auch auf Kohlenoxyd ausgedehnt, weil leicht zersetzbare organische Substanzen vorhanden waren.

100 Vol. Gas bestanden aus:

Saalschlamm		Stickstoff	Sauerstoff	Kohlensäure	Kohlenoxyd
lufttrocken . . .	I	—	0	—	—
	II	—	0	18,61	—
	III	67,69	—	—	13,70
angefeuchtet . .	I	—	0	30,56	—
	II	68,21	—	—	1,23
	III	66,47	0	—	2,97
wieder trocken .	I	—	—	—	7,44
	II	67,40	9,09	16,07	—

Besonders bei dem Kohlenoxydgas sind die Verhältnisse anders, als bei der Gartenerde gefunden wurde, jedoch auch bei der Kohlensäure, dennoch lässt sich ein Zusammenhang unter den Analysen der verschiedenen Zustände dieses Schlammes leicht erkennen.

Der lange Zeit im verschlossenen Gefässe aufbewahrte Schlamm enthält keinen Sauerstoff, aber reichlich Kohlenoxyd und der wieder getrocknete hat Sauerstoff aufgenommen und jedenfalls mehr Kohlenoxydgas wieder erzeugt, als der feuchte Schlamm erweist, welcher dagegen viel mehr Kohlensäure ergiebt.

Mit Ausnahme des dritten Versuches bei dem befeuchteten Saalschlamme, welcher jedoch wieder getrocknetes Material betroffen haben könnte, zeigt sich wiederum ein weit geringerer Gasgehalt bei der feuchten Substanz und gewiss sind die geänderten Verhältnisse der Bestandtheile der Gase völlig genügend, den gewaltigen Einfluss der wechselnden Feuchtigkeitsmengen auch hier zu erweisen, ungleich stärker traten sie allerdings bei Eisenoxyd und der Thonerde hervor.

Kohlensaurer Kalk. Die Versuche mit Kreide waren eigentlich die zuerst angestellten und folgen jetzt erst wegen der so zu gebenden geeigneteren Zusammenstellung. Als Material dienten sogenannte Schlämmkreide des Handels und dann aus Chlorcalcium durch kohlensaures Ammoniak gefällter kohlensaurer Kalk.

I. 100 Grm. Schlämmkreide gaben an C.C. Gas:

		oder 100 Vol. Kreide gaben Vol.	
I.	II.	I.	II.
47,11	39,85	51,2	53,6

Das Gas bestand nur aus *Stickstoff*, bei beiden Versuchen gleichlautend erwiesen. Die Prüfung auf *Salpetersäure* ergab keine, dagegen wurden 0,425 p.C. *Ammoniak* vorgefunden.

Bei dem einen Versuche ist die Abwesenheit des Sauerstoffs durch Pyrogallussäure, bei dem anderen durch Wasserstoff erwiesen worden, jedoch bestätigen dieses Resultat bei demselben Material auch frühere Versuche unter Wasser, wo bei 4 verschiedenen Proben durch die Explosion mit Wasserstoff keine Volumverminderung erhalten werden konnte.

Die völlige Abwesenheit von Sauerstoff und Kohlensäure sind sehr bemerkenswerth, sie erhalten jedoch insoweit eine Erläuterung, als im Allgemeinen bei den meisten dieser Versuche eine weit grössere Menge von Stickstoff gefunden wurde, gegenüber dem Sauerstoff.

II. 100 Grm. lufttrockner gefällter kohlensaurer Kalk ergaben C.C. Gas:

I. 67,30 II. 62,89.

Die Gase bestanden in 100 Volumtheilen aus:

Stickstoff . .	81,61	80,09
Sauerstoff . .	18,39	20,00
Kohlensäure .	0	0

Der gefällte kohlensaure Kalk ergab demnach weit mehr Gas, als die Schlämmkreide und dasselbe nahe übereinstimmend mit dem Gemenge der Atmosphäre; auffallend ist wiederum die gänzliche Abwesenheit der Kohlensäure.

Spätere, erst im laufenden Semester wiederholte Versuche zeigen theilweise andere Resultate und mögen der Wichtigkeit halber hier noch nachträglich Erwähnung finden. Dieselben erstrecken sich sowohl auf kohlensauren Kalk, wie kohlensauren Baryt, kohlensauren Strontian und kohlensaure Magnesia, von welchen letzteren die käuflichen, künstlichen Präparate allein Anwendung fanden, demnach bei der Talkerde die käufliche, $^5/_4$ kohlensaure Verbindung.

Baryt, Strontian, Kalk und Talkerde. 100 Grm. der betreffenden kohlensauren Salze ergaben an C.C. Gas:

	Geschlämmte Kreide	Kohlensaurer Kalk	desgl. Baryt	desgl. Strontian	desgl. Magnesia
I	38,31	51,53	10,37	34,12	700,00
II	38,21		30,17	74,07	758,42
III	47,49		9,76		
IV	31,91				

Am auffallendsten ist die Menge des Gases bei der so specifisch leichten kohlensauren Talkerde und dadurch wohl erklärlich, am wenigsten Gas giebt der specifisch schwerste kohlensaure Baryt. Die Menge der Kohlensäure ist, wie die folgenden Analysen ergeben werden, bei der Talkerde keineswegs überraschend gross, obgleich das bekannte Verhalten der leichten Zersetzbarkeit des Präparates sicher schon etwas Kohlensäure aus der chemischen Verbindung befreit hatte.

100 Volumina Substanz ergaben an Volumtheilen Gas:

	Geschlämmte Kreide	Kohlensaurer Kalk	desgl. Baryt	desgl. Strontian	desgl. Magnesia
I	49,0	52,0	19,4	39,0	114,8
II	48,0		56,0	78,0	135,0
III	55,0		17,0		
IV	39,0				

Bei der Betrachtung der annähernden Volumverhältnisse haben sich natürlich die hohen Zahlen für Magnesia bedeutend ermässigt, sind jedoch immerhin noch die grössten.

Die Gase bestanden in 100 Volumtheilen aus:

		Stickstoff	Sauerstoff	Kohlensäure
Schlämmkreide	I	75,01	14,58	10,41
	II	75,01	15,38	9,61
	III	72,30	13,42	14,28
	IV	75,60	18,60	5,8
Kohlensaurer Kalk . . .	—	77,37	15,09	7,54
Kohlensaurer Baryt . .	I	87,50	12,50	0
	II	86,45	13,55	0
	III	85,72	14,28	0
Kohlensaurer Strontian .	I	86,85	13,15	0
	II	83,34	13,63	3,03
Kohlensaure Magnesia .	I	56,80	8,62	34,58
	II	71,02	4,83	24,15

Diese neueren Versuche ergeben einen besseren Einklang zwischen der Schlämmkreide und dem gefällten kohlensauren Kalke, sie gewähren sämmtlich eine verhältnissmässig bedeutende Menge Sauerstoff, um so beachtenswerther, als dieses

allgemeine Oxydationsmittel bis jetzt fast immer in sehr zurückstehender Menge vorgefunden wurde. Die Mengen der Kohlensäure schwanken jedoch sehr auffallend. Die Gase bei kohlensaurem Baryt und Strontian stimmen sehr gut zu einander und namentlich gewährt der Strontian auch den Uebergang zu Kalk, da einmal etwas Kohlensäure nachgewiesen wurde. Bei der kohlensauren Talkerde ist bei der grossen Menge Gas es auffällig, dass nicht mehr — $^1/_3$ — an Kohlensäure darin enthalten ist.

Unleugbar geht aus diesen, stets gegenseitig sich controlirenden Versuchen wiederum hervor, dass ein und dieselbe Substanz unter geänderten Umständen andere Gasmengen und Gase erweist. Eine sehr wichtige Aufgabe bei später folgenden Versuchen muss es sein, diese Aenderungen oder die sie bedingenden Einflüsse festzustellen, auf welche hier bei diesen ersten Versuchen keine genauere Rücksicht genommen werden konnte, da die Masse des Materials, welches des Einblickes wegen untersucht werden musste, zu gross war.

Gyps. Fein zerriebener Fasergyps ergab auf 100 Grm. Substanz an C.C. Gas:

I 14,49 II 24,71 III 12,57

Die Gase bestanden in 100 Volumtheilen aus:

	Stickstoff	Sauerstoff	Kohlensäure
I	81,47	18,53	—
II	81,38	18,62	0
III	80,00	20,00	0

Trotz der verschiedenen Quantitäten Gas bei den 3 angestellten Versuchen ist die Zusammensetzung so gleichartig, wie sie bei derartigen Untersuchungen nur erwartet werden kann.

Die Prüfung auf *Ammoniak* ergab 0,244 p.C.; *Salpetersäure* war nicht vorhanden.

de Saussure fand bei den Absorptionsversuchen für Gyps überhaupt äusserst niedrige Zahlen. 1 Vol. Gyps absorbirte: Ammoniak = 0, Kohlensäure = 0,53, Stickstoff = 0,58. Diese Versuche bestätigen in so fern die Resultate de Saussure's, als eigentlich nur atmosphärische Luft nachgewiesen wurde.

[illegible] der Resultate wird einen ge- [illegible] n diese Versuche mit so verschiedenem [illegible] [illegible] nur zwei sind dabei nur die Mittelzahlen, [illegible] [illegible] entnommen, gegeben, da diese [illegible] [illegible] bedeutend erleichtern.

[illegible]	100 Vol. gaben [illegible]	100 Vol. gaben Vol. Gas	100 Volumina der Gase enthielten: Stick-stoff	Sauer-stoff	Kohlen-säure	Kohlen-oxyd
[illegible]	54,21	—	100	0	0	0
[illegible]	141,11	59,0	65,60	2,12	9,15	3,13
[illegible]	446,35	195,4	83,60	0	16,50	0
[illegible]	437,00	159,0	76,03	14,87	9,10	0
[illegible]	287,07	109,9	88,27	0	5,42	6,31
[illegible]	84,43	91,3	54,19	0	45,81	0
[illegible]	178,01	102,3	93,66	0	6,34	0
[illegible]	162,58	—	44,44	4,60	50,96	0
[illegible]	13,70	19,9	64,34	2,85	24,06	6,75
[illegible]	38,28	53,6	64,70	2,04	33,26	0
[illegible]	251,59	275,0	33,26	1,43	65,31	0
[illegible]	375,54	308,6	26,29	3,85	69,86	0
[illegible]	250,82	350,9	18,90	0,91	80,19	0
[illegible]	39,88	55,5	64,85	11,59	23,56	0
[illegible]	39,4	52,4	82,87	13,41	3,72	0
[illegible]	69,02	82,0	40,60	0	59,40	—
[illegible]	10,83	13,6	83,09	16,91	0	—
[illegible]	10,59	26,9	59,86	10,00	30,14	—
[illegible]	7,38	24,4	90,17	9,83	0	—
[illegible]	32,89	—	64,72	20,83	14,45	—
[illegible]	25,58	39,05	70,17	4,71	25,12	—
[illegible]	28,62	35,08	59,59	6,39	34,02	—
[illegible]	40,53	48,07	67,69	0	18,61	13,70
[illegible]	24,12	29,2	67,34	0	30,56	2,10
[illegible]	26,52	30,05	67,40	9,09	16,07	7,44
[illegible]	43,48	52,4	100	0	0	—
[illegible]	38,98	48,0	74,49	15,49	10,02	—
[illegible]	25,09	—	80,81	19,19	0	—
[illegible]	31,53	52,0	77,37	15,09	7,54	—
[illegible]	16,77	30,8	86,56	13,44	0	—
[illegible]	54,09	58,5	83,58	13,39	3,03	—
[illegible]	229,21	124,9	63,92	6,72	29,36	—
[illegible]	17,26	—	80,95	19,05	0	—

Bei der übersichtlichen Betrachtung dieser Resultate
g noch einmal wiederholt werden, dass die betreffenden
bstanzen möglichst fest eingeklopft in dem Apparate er-
zt wurden, um so die mit Luft erfüllten Zwischenräume
glichst zu vermindern, völlig ist es natürlich unmöglich.
e so oft erwiesene Abwesenheit von Sauerstoff mag ein Be-
eis sein, dass dieser Ausschluss genügend erreicht wurde.
ne Nothwendigkeit war es deshalb, dass, wo irgend es an-
ng, die Substanzen sehr fein zerrieben angewendet wurden.
ie Volumbestimmungen der Substanzen geschahen durch
arkirung an der Röhre, in welcher dieselben zur Erhitzung
elangten.

Wie immer bei den ersten Versuchen, lassen sich auch
ier manche und gewichtige Einwendungen gegen das Ver-
hren anstellen, jedoch ist die Methode so genau, wie sie
ben bei der Untersuchung trockener Substanzen bis jetzt
eboten werden kann; Verbesserungen und Vervollkomm-
ungen können nur erwünscht sein. Trotzdem ergeben sich
nleugbar eine Reihe von wichtigsten Thatsachen aus den-
elben, welche die hier vorliegende Besprechung schliessen
llen:

1) *Die Gase, welche durch Erhitzen trockner Substanzen aus-
etrieben werden, repräsentiren nur äusserst selten (Gyps) die
ischungsverhältnisse der atmosphärischen Luft.*

2) *Der Stickstoff wird fast durchgängig in grösserer Quan-
ität aufgenommen, als der Sauerstoff, scheint demnach durch die
bsorbirenden Substanzen leichter verdichtet und so in den einer
hemischen Verbindung jedenfalls geeigneteren Zustand überführt
t werden.*

3) *Der Sauerstoff dagegen fehlt in diesen Gasen sehr häufig
der findet sich nur in Spuren vor.*

Sei es, dass derselbe in kürzester Zeit in chemische Ver-
ndung trete, was übrigens bei vielen der hier untersuchten
ubstanzen, z. B. dem Eisenoxyde, der Thonerde etc., nicht
er Fall sein kann, oder wird er unter den gewöhnlichen Ver-
ältnissen in weit geringerer Menge von den festen Stoffen
ufgenommen und zurückgehalten.

4) *Von wesentlichstem Einfluss für den Wechsel der Gas-*

arten, die Grösse der Absorption und die Verschiedenheit der zu absorbirenden Gase ist die Befeuchtung der lufttrockenen Substanzen und das wieder folgende Trocknen derselben.

Unbedingt verdanken wir dieser naturgemässen Veränderung der Erdoberfläche, insbesondere der Vegetation führenden lockeren Erdkruste wichtigsten Einfluss auf die Verwitterung der Gesteine, die Bildung und Zurückführung von Pflanzennahrung etc.

5) *Die Kohlensäure kann als allgemeiner Bestandtheil der von festen Substanzen aufgenommenen Gase betrachtet werden, selten fehlt dieselbe, sehr oft findet sie sich in sehr grosser, auffälliger Menge, namentlich gegenüber der Mischung der Atmosphäre.*

Dieses Absorptionsvermögen der festen Stoffe deutet den Weg an, wie die gewaltigen Mengen dieser unentbehrlichen Pflanzennahrung aus der Luft zur lockeren Erde gelangen.

6) *Einzelne, für die Mischung der Ackererde höchst wichtige Gemengtheile besitzen das Vermögen, Kohlensäure in ganz ungewöhnlicher Quantität aufnehmen und in lockerster (mechanischer?) Verbindung zurückzuhalten. Es sind diess Eisenoxyd und Thonerde, demfolgend der Thon. Das Bindungs-, Absorptionsvermögen ist im hydratischen Zustande am stärksten und kann durch Uebergang in den dichten Oxydzustand ganz oder fast ganz aufgehoben werden.*

Eisenoxydreiche Ackererden sind demgemäss fruchtbar, auch durch diese verstärkte Aufnahmefähigkeit für Kohlensäure, ingleichen muss diese werthvolle Eigenschaft bei der Wirkung des Thones für die Vegetation mit in Rechnung gebracht werden. Der kohlensaure Kalk besitzt das gleiche Vermögen nicht oder in weit schwächerem Grade, dagegen enthalten die hier absorbirten Gase mehr Stickstoff, in anderen Fällen auch Sauerstoff in sonst nicht gewöhnlicher Menge.

7) *Die Kohle und das Eisenoxydhydrat ergaben die grösste Menge absorbirter Gase, bei ersterer vorwaltend Stickstoff, bei letzterem dagegen Kohlensäure.*

Die organischen Stoffe, wie im Torf, in der Gartenerde, dem Saalschlamm, erweisen gleichfalls stets eine entsprechende grössere Quantität an Kohlensäure.

8) *Vom Ammoniak, dem gleichzeitigen Bestandtheil der Luft, findet sich äusserst wenig vor*, gegenüber dem bekannten so bedeutenden Absorptionsvermögen einzelner Stoffe für dasselbe, z. B. der Kohle; allerdings ist dasselbe in der Atmosphäre nicht im freien Zustande vorhanden.

Salpetersäure wurde nur äusserst selten nachgewiesen und ist dann sicher in der Form von Salzen zugegen.

9) *Verglichen mit den früher angestellten Versuchen de Saussure's über das Absorptionsvermögen einzelner Substanzen gegen bestimmte Gasarten ist die Menge der durch Erwärmung aus festen Substanzen auszutreibenden Gase gering und harmonirt mit den dort erhaltenen Resultaten gar nicht.*

Es genügt wohl, hierbei auf den Mangel an Ammoniak und das Verhalten des Stickstoffes, wie der Kohlensäure, hinzuzeigen.

XCI.

Ueber den Kobalt- und Nickelgehalt des Eisens.

Von

H. Weiske, Stud. chem.

Vor längerer Zeit erhielt Hr. Prof. Dr. Erdmann ein angeblich gediegenes Eisen zur Untersuchung, in welchem er sowohl Kobalt als Nickel fand. Trotzdem konnte aber dasselbe aus verschiedenen Gründen für meteorisch nicht gehalten werden, und es ergab sich später, dass die Masse durch Zusammenrosten von Eisendrehspänen entstanden sei. Der Kobalt- und Nickelgehalt dieses Eisens, sowie das von Hrn. Prof. Erdmann schon früher beobachtete Vorkommen von Kobaltspuren in Eisenerzen, brachte denselben auf die Vermuthung, welche er auch durch angestellte Versuche mit verschiedenen Eisensorten, besonders in Bezug auf Kobalt, bestätigt fand, dass Kobalt und Nickel allgemein vorkommende Bestandtheile der käuflichen Eisensorten sein möchten (dies. Journ. 97, 120).

In seinem Auftrage habe ich eine weitere Untersuchung über diesen Gegenstand unternommen, bei der ich folgendermassen verfuhr:

Zunächst wurden 500 Grm. Drehspäne von Schmiedeeisen aus der Fabrik von Falkenroth, Kocher & Comp. in Haspe (Westphalen) herrührend, mit kalter verdünnter Salzsäure behandelt, in der sie sich bis auf einen nicht unbedeutenden Rückstand lösten. Das in der filtrirten sauren Lösung enthaltene Eisenchlorür wurde durch chlorsaures Kali vollständig in Chlorid verwandelt, hierauf die noch vorhandene freie Säure durch Abdampfen möglichst entfernt, die verdünnte Lösung mit überschüssigem kohlensauren Kalk (geschlämmte Kreide) versetzt und unter öfterem Umschütteln 24 Stunden stehen gelassen. Auf diese Weise wurde alles Eisen vollständig gefällt, während etwa vorhandenes Kobalt- und Nickelchlorür in Lösung blieb. Die beträchtliche Masse des Filtrates wurde nun durch Eindampfen auf ein möglichst kleines Volumen reducirt, wobei sich immer ein graubrauner Absatz bildete, der wesentlich aus kohlensaurem Kalk, Manganoxyd und etwas Eisenoxyd bestand, welches letztere wahrscheinlich als Eisenoxydul durch den zur Fällung angewandten kohlensauren Kalk mit in das Filtrat gekommen war. Hierauf wurde dasselbe zur Trennung von etwa noch vorhandenem Mangan, und zur Abscheidung des Kobalts und Nickels mit essigsaurem Natron versetzt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der hierdurch entstandene schwarze Niederschlag enthielt möglicherweise, neben den eben genannten beiden Metallen, noch etwas Kupfer oder andere durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbare Metalle, weshalb er wieder gelöst und in seine salzsaure Lösung nochmals Schwefelwasserstoff geleitet wurde, wobei wenig Schwefelmetall niederfiel. Der jetzt in dem Filtrate auf Zusatz von Ammoniak und Schwefelammonium aufs Neue erzeugte schwarze Niederschlag von Schwefelmetall konnte, da alle andern Metalle entfernt waren, nur aus Schwefelkobalt und Schwefelnickel bestehen. Derselbe färbte die Boraxperle rein [illegible] mit Königswasser behandelt, eine grüne Lösung, [illegible] von blauem Kobaltchlorür und gelbem Nickelchlorür herrührend, welche durch Zusatz von etwas Wasser farblos [illegible]. Durch überschüssiges Ammoniak und kohlensaures Ammoniak wurden etwa noch vorhandene Spuren Kalk voll-

ständig aus derselben entfernt, das Filtrat durch Abdampfen zur Trockne und Erhitzen von Salmiak befreit, und der wieder gelöste Rückstand, nachdem er sich vor dem Spectralapparat als vollkommen kalkfrei erwiesen hatte, mit viel Essigsäure und salpetrigsaurem Kali versetzt. Es entstand ein gelber krystallischer Niederschlag von salpetrigsaurem Kobaltoxydulkali, welcher ausgewaschen und bei 100° getrocknet 0,074 Grm., entsprechend 0,0122 CoO, wog.

Das Filtrat hiervon färbte sich auf Zusatz von Ammoniak und Schwefelammonium zunächst braun, und erst nach einiger Zeit zeigte sich ein allerdings sehr geringer schwarzer Niederschlag, welcher auf einem Filter gesammelt und in ein paar Tropfen Königswasser gelöst wurde. In dieser Lösung entstand durch überschüssiges Kali ein Niederschlag, welcher auf dem Filter, seiner Feinheit ungeachtet, die apfelgrüne Färbung des Nickeloxydulhydrates zeigte, und auch durch die rothbraune Färbung der Boraxperle sich als solches erwies.

Nachdem nun in dem in verdünnter kalter Salzsäure löslichen Theile dieses Eisens sowohl Kobalt als auch Nickel, wiewohl besonders letzteres in sehr geringer Quantität, gefunden worden war, wurde jetzt der ungelöst gebliebene und auf einem Filter gesammelte Rückstand in Untersuchung genommen.

Derselbe, mit kochendem Königswasser behandelt, löste sich bis auf etwas Kieselsäure, vollständig. Mit dieser Lösung wurde genau, wie vorher beschrieben, verfahren. Es entstand in dem von Eisen befreiten und mit essigsaurem Natron versetzten Filtrat durch Schwefelwasserstoff ebenfalls ein schwarzer Niederschlag, welcher, nachdem er von einer kleinen Quantität Kupfer wie oben befreit war, sich weit bedeutender als der aus dem in verdünnter Salzsäure löslichen Theile erhaltene zeigte. Er ertheilte der Boraxperle eine violette Färbung, löste sich in Königswasser mit gelbgrüner Farbe, in welcher Lösung überschüssiges Kali einen graugrünen voluminösen Niederschlag erzeugte. Derselbe wurde zur Abscheidung des in ihm, nach diesen Anzeigen neben wenig Kobalt, enthaltenen Nickels (nach Liebig) in kochendem wässerigen Cyankalium gelöst und überschüssiges Queck-

silberoxyd zugesetzt. Es entstand hierdurch ein graugrüner Niederschlag, welcher, ausgewaschen und geglüht, graubraunes Nickeloxydul von 0,034 Grm. Gewicht hinterliess, entsprechend 0,0267 Grm. Metall, was sich durch Reduction im Wasserstoffstrom bestätigte. Vom Magnet wurde das Metall angezogen, der Boraxperle ertheilte es eine intensiv rothbraune Färbung, in Königswasser löste es sich mit gelber Farbe, und wurde daraus durch überschüssiges Kali mit apfelgrüner Farbe wieder gefällt; kurz es zeigte in Allem deutlich die Reactionen des Nickels.

Genau auf dieselbe Weise wurden nun weiter sowohl der in kalter verdünnter Salzsäure lösliche, als der unlösliche Theil von 125 Grm. entkohltem belgischen Roheisen untersucht. In den kalkfreien Schwefelwasserstoff-Niederschlägen *beider* Theile liess sich durch Trennung mittelst salpetrigsaurem Kali aus der stark mit Essigsäure versetzten Lösung sowohl Kobalt, als Nickel deutlich nachweisen, und zwar enthielt auch diesmal der Rückstand augenscheinlich wieder mehr Nickel, als der in verdünnter Salzsäure lösliche Theil.

Es schien daher, nach diesen Resultaten zu urtheilen, von diesen beiden Metallen durch kalte verdünnte Salzsäure hauptsächlich nur Kobalt neben Spuren von Nickel gelöst zu werden, dagegen in dem ungelöst gebliebenen Theile fast alles Nickel neben weniger Kobalt enthalten zu sein. Die gleiche Beobachtung hat Hr. Prof. Erdmann bei seiner Untersuchung des kobalt- und nickelhaltigen angeblich gediegenen Eisens (dies. Journ. 97, 121) gemacht.

Bei der Untersuchung folgender sächsischer Eisensorten:

250 Grm. Schmiedeeisen von der Königin-Marienhütte zu Zwickau,

160 Grm. Schmiedeeisen vom Hammerwerk zu Unterblauenthal,

166 Grm. Schmiedeeisen vom Erlahammer bei Schwarzenberg und

166 Grm. Schmiedeeisen vom Hammerwerk zu Wittichsthal

wurde daher auch hauptsächlich nur der in kalter verdünnter Salzsäure ungelöst gebliebene Rückstand berücksichtigt. In demselben wurde durch die gewöhnliche Behandlungsweise

bei allen vier Eisen sowohl Kobalt als Nickel nachgewiesen, und beide mittelst salpetrigsaurem Kali aus kalkfreier essigsaurer Lösung getrennt.

Der bei 100° getrocknete Niederschlag von salpetrigsaurem Kobaltoxydulkali wog bei

1. dieser Eisensorten 0,052 Grm., entsprechend 0,0085 Grm. CoO,
2. dieser Eisensorten 0,076 Grm., entsprechend 0,0125 Grm. CoO,
3. dieser Eisensorten 0,064 Grm., entsprechend 0,0105 Grm. CoO,
4. dieser Eisensorten 0,066 Grm., entsprechend 0,0109 Grm. CoO.

Das aus dem Filtrat dieses Niederschlages durch Fällen mit überschüssigem Kali erhaltene Nickeloxydulhydrat hinterliess nach dem Glühen bei

1. dieser Eisensorten 0,053 Grm. NiO = 21,2 Grm. pr. 50 Kilogr. Eisen,
2. dieser Eisensorten 0,021 Grm. NiO = 6,3 Grm. pr. 50 Kilogr. Eisen,
3. dieser Eisensorten 0,015 Grm. NiO = 4,5 Grm. pr. 50 Kilogr. Eisen,
4. dieser Eisensorten 0,017 Grm. NiO = 5,1 Grm. pr. 50 Kilogr. Eisen.

Auf gleiche Weise wurden ferner 333 Grm. Eisendrahtstifte, angeblich aus der Rheingegend, untersucht. Sie hinterliessen beim Behandeln mit kalter verdünnter Salzsäure einen feinen faserigen Rüskstand, der sich in conc. kochender Salzsäure, leichter aber in Königswasser löste. Es wurde mit dieser Lösung wie gewöhnlich verfahren, und das gefundene Kobalt und Nickel nach Liebig's Methode getrennt. Das Gewicht des NiO betrug 0,025 Grm. = 3,8 Grm. pr. 50 Kilogr. Eisen, und das des CoO betrug 0,013 Grm.

Feiner englischer Klaviersaitendraht, welcher zu einer ferneren Untersuchung vorgenommen wurde, musste, da er sich in verdünnter kalter Salzsäure nur sehr schwierig löste, mit siedender Säure behandelt werden, wobei 125 Grm. desselben nur *einen feinen* geringen schwarzen Rückstand hin-

terliessen. In demselben konnte bei einer der frühern gleichen Behandlung weder Kobalt noch Nickel nachgewiesen werden.

Es schienen daher diese beiden Metalle durch die siedende Säure vollständig mit in Lösung übergegangen zu sein, was sich auch, als dieselbe auf die gewöhnliche Weise untersucht wurde, bestätigte. Das in der Lösung vorhandene Kobalt und Nickel wurde in kalkfreier essigsaurer Lösung durch salpetrigsaures Kali getrennt. Der bei 100° getrocknete Niederschlag von salpetrigsaurem Kobaltoxydulkali 0,044 Grm., entsprechend 0,0072 Grm. CoO. = 2,8 Grm. pr. 50 Kilogr. Eisen; das aus dem Filtrat hiervon erhaltene NiO wog 0,003 Grm. = 1,2 Grm. pr. 50 Kilogr. Eisen.

Ebenso verhielten sich 100 Grm. sehr gutes englisches Roheisen und schlechtes belgisches Roheisen (fonte Buzenol mauvaise), beide zum zweiten Mal geschmolzen. (II. Fusion.)

Um zu sehen, ob solches Eisen, welches sich schon in kalter verdünnter Salzsäure leicht löste, beim Behandeln mit siedender im Rückstand ebenfalls kein Kobalt und Nickel mehr enthielte, sondern diese beiden Metalle vollständig mit gelöst wären, wurden 125 Grm. des schon früher untersuchten Schmiedeeisens von der Königin-Marienhütte auf diese Weise gelöst. Indess die Resultate waren die alten; und zwar vielleicht hauptsächlich aus dem Grunde, weil die siedende Säure hier nicht so lange einzuwirken brauchte, als diess bei den drei vorhergehenden schwerlöslichen Eisensorten zu ihrer Lösung nöthig war. Der Rückstand zeigte sich, wie schon früher beschrieben, wieder stark nickel- und weniger kobalthaltig, während der durch die siedende, verdünnte Salzsäure gelöste Theil 0,040 Grm. CoO. = 19,4 Grm. pr. 50 Kilogr. Eisen neben sehr wenig Nickel enthielt.

Wurden zu den Untersuchungen kleinere Mengen Eisen, circa 50 Grm., angewandt, wie diess bei folgenden neun Eisensorten der Fall gewesen war:

Stücke eines gusseisernen Kessels,
Drahtnägel,
Sehr schlechtes belgisches Roheisen, zweiter Guss,
Sehr gutes englisches Roheisen, erster Guss,
Gutes belgisches Roheisen (fonte Buzenol), erster Guss,

Eisen aus dem gräfl. Einsiedel'schen Eisenwerk zu Gröditz,

Eisen aus der Gruson'schen Giesserei in Buckau bei Magdeburg,

Eisen aus der Ilseder Eisenhütte bei Peine in Hannover,

Schmiedeeisen von Borsig in Berlin,

so liess sich bei einer der frühern gleichen Behandlung in denselben nur Kobalt auffinden, während ein sicherer Nachweis von Nickel, jedenfalls nur wegen der zu geringen Quantität des angewandten Eisens, nicht glückte.

Jedenfalls ist nach den bei diesen Untersuchungen erzielten Resultaten kaum zu bezweifeln, dass sich in vielen, wo nicht in allen Eisensorten sowohl Kobalt als auch Nickel regelmässig wird auffinden lassen, wenn nur hinreichend grosse Quantitäten Eisen zur Untersuchung angewendet werden. Die Menge von Kobalt und Nickel in den untersuchten Eisensorten zeigte sich allerdings sehr verschieden. So fanden sich die sächsischen Eisensorten, zumal das der Königin-Marienhütte am stärksten, der englische Klaviersaitendraht am wenigsten kobalt- und nickelhaltig. Im Durchschnitt enthielten die von mir geprüften Eisensorten etwa 7 Grm. Kobalt und Nickel im Centner = 50 Kilogr. Eisen. Wäre diess wirklich der mittlere Gehalt des Eisens, so würde die Gesammtmenge dieser beiden Metalle, welche jährlich mit den 150,000,000 Centnern = 7500 Millionen Kilogr. Eisen, welche jährlich producirt werden, circa 1,000,000 Kilogr. betragen.

XCII.

Einwirkung der Alkohole auf Dreifachchlorphosphor.

Von

Nikolaus Menschutkin.

(Bullet. de l'acad. imp. d. scienc. de St. Pétersbourg t. X.)

Die phosphorige Säure ist bis jetzt die einzige anorganische Säure, bei welcher man die Atomigkeit von der Basicität unterscheiden muss. In dieser Beziehung ist sie der Milchsäure ähnlich, wodurch die Vermuthung rege wird, dass

beide gleichwerthige Wasserstoffatome enthalten möchten. Indessen liessen schon die bekannten Thatsachen eine solche Beziehung bezweifeln. Um mir hierüber Gewissheit zu verschaffen, habe ich, in Anschluss an meine früheren Arbeiten, im Laboratorium des Hrn. Prof. Kolbe zu Marburg, folgende Versuche ausgeführt.

Die unterphosphorige Säure steht zu der phosphorigen in dem nämlichen arithmetischen Verhältniss, wie die Propionsäure zur Milchsäure. Wäre nun in der phosphorigen Säure der alkoholische Wasserstoffatom vorhanden, so sollte man durch die nämlichen Reactionen, welche den Uebergang von der Milchsäure zur Propionsäure gestatten, von der phosphorigen Säure zur unterphosphorigen, oder vielleicht einer ihr isomeren zweibasischen Säure, gelangen. Die nachstehenden Versuche sind in dieser Richtung ausgeführt.

Aethylphosphorigsäurechlorür.

Wird in einer Retorte mit aufrecht gestelltem Kühler Dreifachchlorphosphor mit einem Aequivalent wasserfreien Alkohols vermischt, so erfolgt eine äusserst heftige Reaction, und Ströme von Chlorwasserstoff entweichen. Es ist rathsam, die Retorte abzukühlen und den wasserfreien Alkohol tropfenweise, unter häufigem Schütteln, hinzuzufügen. Zuletzt erwärmt man die Retorte im Wasserbade, um die Salzsäure zu verjagen, und unterwirft hierauf die Flüssigkeit der Destillation, wobei die Gesammtmenge derselben zwischen 90—125° übergeht. Gegen Ende der Destillation scheidet sich unter starkem Aufblähen der Masse ziemlich viel Phosphor ab. Durch Fractioniren bekommt man einen flüssigen Körper, der ziemlich constant bei 117—118° siedet; bei jeder Destillation wird indessen ein unbedeutender Theil zersetzt, indem sich Phosphor abscheidet und Salzsäure entweicht. Das so erhaltene Product ist Aethylphosphorigsäurechlorür. Es gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,427 Grm. gaben beim Verbrennen 0,251 Kohlensäure und 0,136 Wasser = 16,03 Kohlenstoff und 3,53 Wasserstoff.

II. 0,2585 Grm. (von der zweiten Darstellung) gaben 0,156

Kohlensäure und 0,081 Wasser = 16,45 Kohlenstoff und 3,48 Wasserstoff.

III. 0,4065 Grm. gaben, mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr zersetzt, 0,799 Chlorsilber und 0,003 metallisches Silber = 48,86 Chlor.

IV. 0,485 Grm. gaben, im zugeschmolzenen Rohr mit Salpetersäure oxydirt, 0,280 pyrophosphorsaure Magnesia = 21,87.

		Ber.	Gef.			
			I.	II.	III.	IV.
C_2	24	16,32	16,03	16,45	—	—
H_5	5	3,40	3,53	3,48	—	—
Cl_2	71	48,29	—	—	48,86	—
P	31	21,09	—	—	—	21,87
O	16	10,91	—	—	—	—
	147	100,00				

Die Formel $PC_2H_5OCl_2$ findet auch in der Dampfdichte Bestätigung.

Gewicht des Ballons mit Luft . . . . = 47,855 Grm.
„ „ „ „ Dampf . . . = 48,817 Grm.
Temperatur beim Wiegen . . . . . = 16°
„ „ Zuschmelzen . . . = 171°
Capacität des Ballons . . . . . = 321 C.C.
Zurückgebliebene Luft . . . . . = 0 C.C.
Barometerstand . . . . . = 753 Mm.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Dampfdichte zu 5,339, während die Theorie 5,093 verlangt. Die Dampfdichte wurde durch einen unbedeutenden Phosphorrückstand zu hoch gefunden.

Das Aethylphosphorigsäurechlorür ist eine wasserhelle, ziemlich stark lichtbrechende Flüssigkeit, die unter unbedeutender Zersetzung constant bei 117—118° siedet. Sie ist schwerer als Wasser. Sein specifisches Gewicht wurde bei 0° = 1,316 gefunden. Von Wasser wird es leicht zersetzt und raucht deshalb an der Luft. Sein Geruch ist dem des Dreifachchlorphosphors äusserst ähnlich.

Die Bildung des Aethylphosphorigsäurechlorürs wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$PCl_3 + C_2H_6O = PC_2H_5OCl_2 + HCl.$$

In der Wirklichkeit ist indessen die Reaction lange nicht so einfach. Ausser Salzsäure bildet sich auch Chloräthyl und gegen Ende der ersten Destillation wird unter Aufblähen der Masse beträchtlich viel Phosphor abgeschieden. Immerhin bekam ich bei allen Operationen zwischen 40 und 50 p.C. der theoretischen Menge an Aethylphosphorigsäurechlorür.

Ich habe zunächst die Einwirkung von Wasser auf diesen Körper untersucht. Beide wirken sehr lebhaft auf einander ein. Wird das Product auf dem Wasserbade vom überschüssigen Wasser und von der Salzsäure befreit und zuletzt unter den Exsiccator über Schwefelsäure gebracht, so erhält man eine schneeweise krystallinische Masse, welche reine phosphorige Säure ist. Auch durch sofortiges Neutralisiren der wässerigen Lösung mit Baryt und nachheriges Eindampfen auf dem Wasserbade gelang es nicht, das Aethyl in der Verbindung zu behalten.

Salpetersäure wirkt sehr heftig oxydirend. Schon bei gewöhnlicher Temperatur sieht man die rothen Dämpfe sich bilden; im zugeschmolzenen Rohr ist die Oxydation vollständig.

Einwirkung von Brom. Brom wirkt äusserst lebhaft auf das Aethylphosphorigsäurechlorür, weshalb man das Brom tropfenweise zusetzen und für gute Abkühlung sorgen muss. Jeder Tropfen Brom bringt ein Zischen hervor, und die rothe Farbe verschwindet augenblicklich. Dabei bildet sich keine Spur von Bromwasserstoffsäure. Nachdem man genau zwei Aequivalente Brom zugetröpfelt hat, so verschwindet bei weiterem Zusatz von Brom die Farbe desselben nicht mehr. Ein Ueberschuss an Brom lässt sich durch vorsichtiges Zugiessen einiger Tropfen des Aethylphosphorigsäurechlorürs leicht ausgleichen. Durch Fractioniren kann man die Flüssigkeit sehr leicht in zwei Portionen, eine bei 40—50° und eine zweite bei 130—140° siedende, trennen.

Die erste Portion wurde mit Wasser vermischt. Es war kaum eine Reaction zu bemerken, die Flüssigkeit sank einfach zu Boden. Sie wurde abgehoben, getrocknet und destillirt. Der Siedepunkt blieb constant bei 40°. Dieser Siedepunkt, sowie der charakteristische Geruch und die grün

säumte Flamme beim Verbrennen liessen den Körper sogleich als Bromäthyl erkennen und machten eine Analyse desselben vollkommen überflüssig.

Durch fractionirte Destillation der zweiten Portion erhielt ich eine constant bei 135—137° siedende Verbindung. Die Analyse derselben hat Zahlen gegeben, welche zur Formel $POCl_2Br$ führen. Der Körper ist also Phosphoroxychlorbromür.

I. 1,3485 Grm. gaben, mit Wasser in einem zugeschmolzenen Rohr zersetzt, 0,761 pyrophosphorsaure Magnesia = 15,76 Phosphor.

II. 0,809 gaben, mit Wasser in einem zugeschmolzenen Rohr zersetzt, 1,940 Chlor- und Bromsilber = 76,22 Chlor + Brom. 0,929 Grm. von diesen haben bei der Behandlung mit Chlor in einer Kugelröhre 0,0865 Grm. an Gewicht verloren. 1,94 würden also 0,18063 Grm. verlieren, entsprechend 0,7623 Bromsilber = 40,09 Brom und 36,13 Chlor.

		Ber.		Gef. I.	Gef. II.	
P	31	15,66		15,76	—	
Cl_2	71	35,85	76,25	—	36,13	76,22
Br	80	40,40		—	40,09	
O	16	8,09		—	—	
	198	100,00				

Die Dampfdichte ergab folgendes Resultat:

Gewicht des Ballons mit Luft . . . . = 41,0825 Grm.
„ „ „ „ Dampf . . . = 42,3255 Grm.
Temperatur beim Wiegen . . . . . = 16°
„ „ Zuschmelzen . . . = 221°
Capacität des Ballons . . . . . = 303 C.C.
Zurückgebliebene Luft . . . . . = 0 C.C.
Barometerstand . . . . . = 751 Mm.

Die gefundene Dampfdichte ist = 7,52, während die theoretische 6,86 beträgt. Diese Differenz findet theils dadurch eine Erklärung, dass ein fester Rückstand im Ballon blieb, theils auch dadurch, dass die Bestimmung der Capacität des Ballons ungenau wird, weil das Quecksilber auf die Verbindung *einwirkt und* als Chlor- und Bromquecksilber im

Ballon zurückbleibt; ferner, und am meisten dadurch, dass zu dieser Bestimmung, wegen Mangels an reinem Material, die sämmtlich bis 145° siedenden Portionen genommen werden mussten. Eine zweite Dampfdichtebestimmung mit der Portion 135—140° ausgeführt, gab die Zahl 7,33, wobei, da die Flüssigkeitsmenge zur Ausführung des Versuchs nicht völlig reichte, 8 C.C. Luft im Ballon zurückblieben.

Gewicht des Ballons mit Luft . . .	= 45,5345 Grm.
„ „ „ „ Dampf . .	= 46,8065 Grm.
Temperatur beim Wiegen	= 18°
„ „ Zuschmelzen . . .	= 191°
Capacität des Ballons	= 310 C.C.
Zurückgebliebene Luft	= 8 C.C.
Barometerstand	= 748 Mm.

Das Phosphoroxychlorbromür ist eine wasserhelle, sehr bald gelb werdende Flüssigkeit, die bei 135—137° siedet und viel schwerer als Wasser ist. Das specifische Gewicht beträgt bei 0° 2,059. Von Wasser wird es sofort, wenn auch nicht sehr lebhaft, unter Bildung von Phosphorsäure zersetzt.

Die Einwirknng von Brom auf das Aethylphosphorigsäurechlorür geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$PC_2H_5OCl_2 + Br_2 = C_2H_5Br + POCl_2Br.$$

Diese Zersetzung ist vollkommen glatt, so dass von beiden Producten fast theoretische Mengen erhalten werden. Ich vermuthe, dass auch bei einigen mehrbasischen organischen Säuren diese Reaction, die als eine Oxydation zu betrachten ist, sich bewerkstelligen lässt, und behalte mir vor, sie experimentell zu prüfen.

Jod scheint auf das Aethylphosphorigsäurechlorür in gleicher Weise einzuwirken. Es wird Jodäthyl gebildet, aber es ist mir nicht gelungen, die entsprechende Phosphoroxychlorjodverbindung zu gewinnen.

Butylphosphorigsäurechlorür.

Diese Verbindung wurde gelegentlich einer Darstellung von Butychlorür (aus zwei Aequivalenten Dreifachchlorphosphors und drei Aequivalenten Butylalkohol) erhalten. Aus der Portion des Rohproducts, welche über 130° siedete, wurde

die Verbindung von 154—156° Siedetemperatur abgeschieden. Da indess der angewandte Butylalkohol sehr viel Amylalkohol enthielt, so wurde auch die Amylverbindung gebildet und dadurch das Fractioniren erschwert. Die Analyse zeigt, dass das Butylphosphorigsäurechlorür noch etwas der Amylverbindung beigemengt enthielt. Die kleine Menge des Materials liess weiteres Fractioniren nicht zu.

I. 0,301 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,309 Kohlensäure und 0,152 Wasser = 27,99 Kohlenstoff und 5,62 Wasserstoff.

II. 0,319 Frm. gaben mit Kalk geglüht 0,5185 Chlorsilber und 0,004 metallisches Silber = 40,62 Chlor.

		Ber.	Gef.	
			I.	II.
C_4	48	27,42	27,99	—
H_9	9	5,14	5,62	—
Cl_2	71	40,57	—	40,62
P	31	17,71	—	—
O	16	9,16	—	—
	175	100,00		

Das Butylphosphorigsäurechlorür ist eine wasserklare Flüssigkeit, die bei 154—156° siedet. Das specifische Gewicht wurde bei 0° = 1,191 gefunden. Sein Geruch ist dem des Dreifachchlorphosphors und Chlorbutyls ähnlich.

Vom Wasser wird der Körper augenblicklich zersetzt in phosphorige Säure und Butylalkohol, den man sofort oben aufschwimmen sieht.

Amylphosphorigsäurechlorür.

Wie die vorhergehende Verbindung ist auch diese bei der Darstellung des Chloramyls aus Dreifachchlorphosphor und Amylalkohol gewonnen. 400 Grm. Amylalkohol gaben etwa 180 Grm. Chloramyl und 40 Grm. Amylphosphorigsäurechlorür. Aus der über 150° siedenden Portion des Rohproducts wurde letzteres nach einiger Destillation als eine constant bei 173° siedende Flüssigkeit abgeschieden.

I. 0,256 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,2925 Kohlensäure und 0,1425 Wasser = 31,16 Kohlenstoff und 6,18 Wasserstoff.

[illegible] eine wasse[illegible] [illegible] Rückstan[illegible] [illegible] bei 0° ein[illegible] [illegible] erinnert an de[illegible] [illegible]

[illegible] Phosphorigsäurechlorür [illegible] Amylalkohol. Bei [illegible] vollständige Spa[illegible] [illegible] Säure. Mit Brom is[illegible] [illegible] Produkte sind wie bei [illegible] Bromamyl und Phospho[illegible] [illegible] zu trennen, da[illegible] [illegible]

[illegible] Atome Chlor im Dreifache[illegible] [illegible] zu substituiren. Wenn man [illegible] Aequivalent Drei[illegible] [illegible] so bekommt man fast [illegible] Phosphorigsäureäther, der bei der Destill[illegible] [illegible]

[illegible] die man sowohl aus diesen Versu[illegible]

Weise nicht durch Metalle vertreten. Die physikalischen Eigenschaften der phosphorigsauren Alkalien lassen die Behandlung mit Kalium oder Natrium nicht zu, wodurch man aus dem milchsauren Natron das Dinatriumlactat bekömmt.

Die Gegenwart des alkoholischen Wasserstoffs in der Milchsäure macht die Existenz von zweierlei Formen neutraler Aether und die Isomerie der Aethylomilchsäure mit dem monoäthylirten Aether möglich. Bei der phosphorigen Säure haben wir ebenfalls zweierlei neutrale Aether, die mit drei und die mit zwei Atomen Alkoholradikals. Die ersteren sind die von Railton*) entdeckten, $P(C_2H_5)_3O_3$ Aethyläther und $P(C_5H_{11})_3O_3$ Amyläther, welche die Fähigkeit des durch Metalle nicht vertretbaren Wasserstoffatoms, durch Alkoholradikal ersetzt zu werden, auf's Klarste zeigen. Von der zweiten Form kennt man zur Zeit nur die von Würtz**) dargestellte Verbindung $P(C_5H_{11})HO_3$, welche mit der diamylphosphorigen Säure isomer sein wird. Obgleich letztere noch nicht bekannt ist, so haben wir doch eine ihr ganz analoge Verbindung, die einbasische diäthylphosphorige Säure Railton's. So sehr nun die Derivate der phosphorigen Säure in diesen Punkten denen der Milchsäure ähneln, so stellen sich doch bei genauer Betrachtung des chemischen Verhaltens dieser Körper beträchtliche Differenzen heraus. Während z. B. im Diäthyläther der Milchsäure die beiden Atome Aethyl ganz verschiedene Functionen haben, da das eine von ihnen so leicht ausgeschieden wird, und die resultirende Aethylomilchsäure kaum den Charakter der Aethersäuren an sich trägt, weil sie sich so ungemein schwer in Alkohol und Säure spalten lässt, scheint im Gegentheil durchaus keine Differenz zwischen den einzelnen Aethylatomen des Phosphorigsäureäthers stattzufinden. Ganz regelmässige Reactionen führen uns durch die diäthylphosphorige und vermuthlich auch monoäthylphosphorige Säure zur phosphorigen Säure. Ferner sind die letzteren Aethersäuren leicht in Alkohol und phosphorige Säure spaltbar und gleichen somit in dieser Beziehung den Aethersäuren der mehrbasischen Säuren.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **92**, 348.

) Ann. d. Chem. u. Pharm. **48, 49.

Das Chlorür der phosphorigen Säure ist dem der Milchsäure auch nur der Formel und nicht dem chemischen Verhalten nach ähnlich. Während die beiden Chloratome im Chlorlactyl (Chlorpropionsäurechlorid) sehr scharf unterschieden werden können, verhalten sich die drei Chloratome im Dreifachchlorphosphor den Reagentien gegenüber vollkommen gleich. Bei der Behandlung mit Wasser werden sie sämmtlich durch Wasserreste substituirt, was beim Chlorlactyl nicht der Fall ist. Dieselbe Verschiedenheit herrscht auch zwischen dem Chlorproprionssäureäther und dem Aethylphosphorigsäurechlorür, in welchem letzteren die Chloratome ebenfalls durch Wasserreste substituirt werden können. Es sind also diesen Reactionen zufolge das Dreifachchlorphosphor und das Aethylphosphorigsäurechlorür den Chloriden der mehrbasischen Säuren zur Seite zu stellen.

Der alkoholische Wasserstoff der Milchsäure kann bekanntlich durch Säureradicale substituirt werden; dass dieses auch bei der phosphorigen Säure der Fall ist, beweist die Existenz der kürzlich von mir beschriebenen *) acetopyrophosphorigen Säure $P_2 (C_2 H_3 O) H_3 O_5$. Diese Säure liefert ferner einen Beweis für die Nichtgleichwerthigkeit der Wasserstoffatome in der phosphorigen Säure. Das neutrale acetopyrophosphorsaure Kali $P_2 (C_2 H_3 O) HK_2 O_5$ vermag an Stelle des Wasserstoffs kein Metall mehr aufzunehmen und zeigt, dass die acetopyrophosphorige Säure zweibasisch ist. Wären nun die drei Wasserstoffatome in der phosphorigen Säure gleichwerthig, so müsste die acetopyrophosphorige Säure dreibasisch sein. Diese Verbindung muss also von der zweibasischen pyrophosphorigen Säure $P_2 H_4 O_5$ abgeleitet werden und zeigt hiermit, dass das Acetyl das durch die Metalle nicht vertretbare Wasserstoffatom der phosphorigen Säure ersetzt.

Ich habe mich mehrmals bemüht, die acetophosphorige Säure darzustellen, allein ohne Erfolg. Nur bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf den Phosphorigsäureäther konnte man die Bildung der entsprechenden acetylirten Verbindung

*) Compt. rend. t. 59, 295.

vermuthen, da sich hierbei sehr viel Chloräthyl bildet und das Product, mit Schwefelsäure gekocht, sogleich den charakteristischen Geruch nach Essigäther zeigt. Es ist mir jedoch nicht gelungen, den Körper rein zu bekommen.

Die für die Existenz des alkoholischen Wasserstoffs in der Milchsäure so wichtige Reaction mit der Bromwasserstoffsäure, wobei Bromproprionsäure entsteht, giebt bei Anwendung auf phosphorige Säure kein Resultat. Die Bromwasserstoffsäure wirkt ganz und gar nicht darauf ein.

Fassen wir die Analogien und Verschiedenheiten der beiden Säuren nochmals kurz zusammen. In beiden sind nicht alle basischen Wasserstoffatome gleichwerthig: das ungleichwerthige Wasserstoffatom kann in beiden Säuren durch Alkoholradicale, durch Säureradicale und vermuthlich auch durch Alkalimetalle vertreten werden. Sobald aber diese Wasserstoffatome durch Elemente oder zusammengesetzte Gruppen ersetzt sind, sehen wir bei den Derivaten der Milchsäure und der phosphorigen Säure entschiedene Verschiedenheiten. Die Phosphorigsäurederivate sind, wie wir gesehen haben, denen der mehrbasischen und nicht denen der mehratomigen ähnlich, woraus auf die mehr basische (metallische) Natur des durch Metalle nicht vertretbaren Wasserstoffatoms der phosphorigen Säure, verglichen mit dem Alkoholwasserstoff der Milchsäure, geschlossen werden kann. In der phosphorigen Säure haben wir somit nicht den eigentlichen Alkoholwasserstoff, sondern einen Wasserstoff, der, im Vergleich mit diesem, viel näher dem eigentlichen Metallwasserstoff steht.

XCIII.

Beobachtungen über Benzoin.

Von

N. Zinin.

(Bullet. de l'acad. de scienc. de St. Pétersbourg t. X.)

Bekanntlich geben Benzil und Benzoin beim Kochen mit einer alkoholischen Kalilösung das Kaliumsalz der Benzilsäure; bei dieser Reaction ist keine Bildung von Nebenpro-

ducten bemerkbar, mit Ausnahme einer kleinen Menge eines harzartigen Körpers. Für das Benzil kann der Process durch die Gleichung

$$C_{14}H_{10}O_2 + KHO = C_{14}H_{11}KO_3$$

ausgedrückt werden, die Gleichung für das Benzoin zeigt aber einen Ueberschuss von Wasserstoff:

$$C_{14}H_{12}O_2 + KHO = C_{14}H_{11}KO_3 = H_2.$$

Dieser Wasserstoff wird während der Bildung des Kaliumsalzes beim Zutritte der Luft von dabei absorbirtem Sauerstoffe in Wasser übergeführt; es blieb aber die Frage zu beantworten, was bei der Einwirkung einer alkoholischen Kalilösung auf das Benzoin in einem verschlossenen Gefässe bei Ausschluss der Luft geschehen wird.

Zur Lösung dieser Frage brachte ich in ein an einem Ende zugeschmolzenes und an dem andern Ende in einen ungefähr 2 Mm. weiten Kanal ausgezogenes Glasrohr 30 Grm. Benzoin, übergoss dieses mit soviel 93 procentigen Alkohol, dass es ganz damit benetzt wurde, und noch eine Schicht von 2 C.C. darüber stand, und trug nun durch einen Trichter, dessen langes Rohr bis in den Alkohol reichte, eine Auflösung von 10 Grm. Aetzkali in 30—35 Grm. desselben Alkohols ein, worauf noch so viel Alkohol obenauf gegossen wurde, dass die ganze Menge desselben 60—65 Grm. betrug, und in dem Rohre, das verengerte Ende ungerechnet, noch ein leerer Raum von 10 C.C. blieb. Nun wurde das verengerte Ende in eine feine Spitze ausgezogen, dann die oberste Schicht des Alkohols gekocht, um die Luft auszutreiben, und während des Kochens die Spitze zugeschmolzen. Als nun nach dem Erkalten der Inhalt des Rohres bis zur gleichmässigen Mischung durchgeschüttelt wurde, nahm das Gemenge eine ziemlich dunkle, grünlichgelbbraune Farbe an, das Benzoin löste sich bei gelindem Erwärmen grösstentheils auf, besonders wenn es in fein zerriebenem Zustande angewendet worden war; bald nachher aber änderte sich die Farbe der Flüssigkeit in eine mehr rothbraune um, und endlich gestand letztere gänzlich zu einer fast gallertartigen Masse. Wenn man nun ein solches Rohr 24 Stunden stehen lässt und dann öffnet, so findet man darin fast nur unverändertes Benzoin; erhitzt man es aber

15 Stunden lang bis + 120—130° C., oder 5 Stunden lang bis + 160—170°, so findet man in dem heissen Rohre eine röthlichgelbe Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer mit einem schuppigen Körper erfüllten Masse gesteht. Bricht man das dünne Ende des Rohres unter Wasser ab, so steigt das Wasser in das Rohr hinein und erfüllt es beinahe gänzlich; schmelzt man das Rohr wieder zu und schüttelt die Masse durch, so löst sich die ganze feste Masse in dem Wasser zu einer gelben Flüssigkeit auf. Oeffnet man nun das Rohr wieder, giesst den Inhalt desselben von dem, aus einer kleinen Menge Kieselsäure bestehenden Ungelösten ab und vermischt ihn nun mit ungefähr seinem sechsfachen Volumen Wasser, so trübt sich das Gemenge und setzt einen ölartigen, gelblichen oder orangefarbenen Körper ab, welcher sich bald in eine feste krystallinische Masse verwandelt, während die über ihm stehende Flüssigkeit sich mit fast vollkommen farblosen, blätterigen und nadelförmigen Krystallen erfüllt. Durch Filtriren der Flüssigkeit und Trocknen der ganzen festen Ausscheidung zwischen Fliesspapier erhielt ich ungefähr 13 Grm. krystallinische Substanz, welche grösstentheils aus Hydrobenzoin bestand, aber auch nadelförmige Krystalle enthielt, welche in allen ihren Eigenschaften den von Claus*) bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine ätherische Lösung von Bittermandelöl erhaltenen ähnlich waren. Das Papier, zwischen dem die krystallinische Masse gepresst worden war, hatte etwas harzartige und ölige Substanz eingesogen, von denen letztere den Geruch des Benzylalkohols zeigte. Beim Destilliren der von den Krystallen abfiltrirten Flüssigkeit erhielt ich, wenn ich den zuerst übergehenden Alkohol besonders auffing und die Vorlage wechselte, wenn das Destillat sich zu trüben anfing, in letzterem ein wenig der oben erwähnten nadelförmigen Krystalle, und die im Destillirapparate zurückbleibende Flüssigkeit enthielt zuweilen schuppige, in Wasser unlösliche und in Alkohol sehr schwer lösliche Krystalle (bis 0,7 Grm.). Die Bildung dieser Schuppen beobachtete ich nur dann, wenn das Rohr schnell zu einer sehr

*) *Ann. d. Chem.* **137**, 92.

hohen Temperatur erhitzt worden war. Aus der wässerigen alkalischen Flüssigkeit fällte Salzsäure neben etwas Kieselsäure ungefähr 13 Grm. eines in Alkohol löslichen Körpers; ein Theil davon löste sich in wässerigem Ammoniak, und aus dieser Lösung fällten Säuren ungefähr 8 Grm. eines alle Eigenschaften der Benzilsäure besitzenden Körpers, dem jederzeit eine kleine Menge Benzoesäure beigemengt war, wenn der Versuch, wie eben beschrieben, ausgeführt worden war, ohne dass die Erhitzung zu schnell und zu stark gewesen war. Das in Ammoniak Unlösliche erwies sich als ein nadelförmiger Körper, gemengt mit einer kleinen Menge eines den Geruch des Benzylalkohols besitzenden Oeles.

Die Trennung des Hydrobenzoins von den Nadeln und dem ölartigen Körper ist in Folge seiner leichten Krystallisationsfähigkeit aus Aether und Alkohol nicht schwer. Vollkommen reine rhombische Tafeln dieses Körpers wurden der Einwirkung von schwacher Salpetersäure unterworfen und verwandelten sich dadurch in Benzoin. Der bei + 136° C. liegende Schmelzpunkt derselben sowohl, als auch ihre Analyse bestätigten die Identität des so gewonnenen Hydrobenzoins mit dem aus einer alkoholischen Lösung von Bittermandelöl durch die Einwirkung von Zink und Salzsäure dargestellten.

0,409 Grm. gaben 1,181 Grm. Kohlensäure = 78,75 p.C. Kohlenstoff, und 0,244 Grm. Wasser = 6,62 p.C. Wasserstoff. Die Formel $C_{14}H_{14}O_2$ verlangt 78,50 p.C. Kohlenstoff und 6,54 p.C. Wasserstoff.

Die Hauptproducte der Einwirkung einer alkoholischen Kalilösung auf das Benzoin beim Ausschlusse der Luft in einem geschlossenen Raume und erhöhter Temperatur sind also: Benzilsäure, Hydrobenzoin und die nadelförmigen, von Claus beschriebenen Krystalle. Die übrigen Producte bilden sich nur in unbedeutender Menge und nicht jedesmal.

Da mir eine grosse Menge Bittermandelöl zur Disposition steht, so glaube ich, dass es nicht ohne Interesse sein dürfte, das Benzoin und seine Derivate genauer zu studiren, um einige bei meinen früheren Arbeiten mit diesem Körper noch unentschieden gebliebene Fragen zu lösen und seine Natur näher

zu erörtern. Jetzt will ich nur eine interessante Thatsache anführen: das Zerfallen des Benzoins durch die Einwirkung von Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre in Benzil und einen farblosen Körper, welcher in Aether und Alkohol sehr schwer löslich ist, aus letzterem aber gut krystallisirt erhalten werden kann. Ich beschäftige mich gegenwärtig mit der Untersuchung dieses Körpers, sowie auch mit den Producten der Nitrirung des Benzils, und hoffe bald die Resultate dieser Arbeit vorlegen zu können.

XCIV.

Ueber die Isomerie in der Allylreihe.

Als die Allylverbindungen durch Berthelot, de Luca, Cahours und Hofmann bekannt wurden, hat man die Frage der Isomerie weniger lebhaft besprochen als gegenwärtig, und hat seitdem nicht selten das Jodür, Bromür und Chlorür des Allyls mit den Namen Jod-, Brom- und Chlorpropylen bezeichnet. Oppenheim (Compt. rend. t. 62, 1085) stellte sich die Aufgaben, zu untersuchen, ob diese Namen wirklich synonym sind, oder ob zwischen den Substitutionsproducten des Propylens und den Allyläthern ein Fall von Isomerie vorliegt, der gegenwärtig fast jeden Tag neue interessante und unvorhergesehene Beispiele bringt.

Unter den Substitutionsproducten des Propylens ist das Chlorpropylen am besten bekannt und am leichtesten herzustellen, seit Friedel die Identität desselben und eines von den Producten der Einwirkung des Acetons auf Phosphorsuperchlorid nachgewiesen hat. Es blieb deshalb nur übrig, ein einfaches Verfahren zu suchen zur Darstellung grösserer Mengen des Chlorallyls, welches bisher nur aus dem Allylalkohol dargestellt werden konnte, und das ist dem Verfasser gelungen.

Wenn man oxalsaures Allyl mit einer alkoholischen Lösung von Chlorcalcium mischt und in geschlossenem Gefäss auf 100° erwärmt, so bildet sich ein reichlicher Absatz von oxalsaurem Kalk. Fügt man Wasser hinzu und destillirt im

Wasserbad, so geht mit den ersten Producten das entstandene Chlorallyl über. Ein noch einfacheres Verfahren zur Darstellung dieses Aethers gründet sich auf die grosse Verwandtschaft des Quecksilbers zum Jod. Man mischt Jodallyl mit dem gleichen Volumen gewöhnlichem Alkohol und mit einem kleinen Ueberschuss von Quecksilberchlorid, lässt die in Folge eintretender Erhitzung entweichenden Dämpfe durch einen Kühlapparat zurückfliessen und destillirt alsdann von dem entstandenen Jodquecksilber ab. Das gut erkaltete Destillat giebt nach Zusatz von Wasser ein oben aufschwimmendes Oel, welches zwischen 40 und 75° destillirt.

Die ersten Portionen sind theilweise löslich in Wasser und bestehen dem Geruche und der Zusammensetzung nach aus gewöhnlichem Aether. Die letzten Portionen gaben Zahlen, welche der Zusammensetzung des Allyläthers entsprachen. Der grösste Theil, welcher zwischen 43 und 50° überging, ist fast reines Chlorallyl. Die Reaction wird demnach durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

$$2\text{C}_3\text{H}_5\text{J} + \text{HgCl}_2 = \text{HgJ}_2 + 2\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl},$$
$$\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O} = (\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O} + \text{HCl},$$
$$\text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl},$$
$$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{HCl},$$
$$\text{HCl} + (\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{O} = \text{C}_3\text{H}_5\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}.$$

Das Allylchlorür, welches zwischen 44 und 45° siedet, lässt sich durch fractionirte Destillation leicht trennen. Seine Dichte ist 0,934 bei 0°. Das Chlorpropylen siedet nach Friedel bei 25,5° und hat das specifische Gewicht 0,9307. Beide Körper sind daher isomer, was noch ausserdem aus ihren Reactionen hervorgeht.

Chlorpropylen mit Natriumäthylat bei 120° behandelt, wandelt sich bekanntlich ganz in Allylen um. Allylchlorür dagegen wirkt auf alkoholisches Kali schon unter 100° ein und giebt damit nur Allyläther, ebenso wie das Jodallyl.

Der Wasserstoff des Allyläthers ist fester mit dem Kohlenstoff verbunden als der der Propylenverbindungen, man kann ihn nur durch vollständige Zerstörung des Allylmoleküls trennen. So erhält man beim Durchleiten der Dämpfe von Allyljodür durch eine unter Dunkelrothgluht erhitzte

Röhre keine Spur von Allylen, sondern nur Aethylen, Propylen und Kohlenstoff. Endlich verbinden sich die Substitutionsproducte des Propylens schwer mit andern nicht gesättigten Verbindungen; ihre Isomeren der Allylreihe dagegen gaben leicht durch directe Addition neue Verbindungen, welche der Verfasser später beschreiben wird.

Die Reaction von Quecksilberchlorid auf die Jodüre der Alkoholradicale scheint sich verallgemeinern zu lassen. Der Verfasser hat auf dieselbe Weise die Chlorüre von Amyl und Aethyl erhalten. Cyanquecksilber, mit einer alkoholischen Lösung von Jodäthyl behandelt, gab Cyanwasserstoffsäure und gewöhnlichen Aether.

XCV.

Ueber einige Derivate der Formobenzoësäure.

Von

A. Naquet und W. Louguinine.

(Compt. rend. t. **62**, p. 430.)

Die Isomerie der Kresotinsäure und der Formobenzoësäure veranlassten uns die letztere genauer zu untersuchen. Die Formobenzoësäure entsteht durch Einwirkung von Benzoylaldehyd und Cyanwasserstoffsäure bei Gegenwart von Chlorwasserstoff und Wasser nach der Gleichung:

$$C_7H_6O + CNH + 2H_2O + HCl = NH_4Cl + C_8H_8O_3$$

Die Reaction geht am besten auf folgende Weise von statten. In einen Glasballon von 8—10 Liter Inhalt bringt man 100 Grm. Bittermandelöl, 5 Liter Wasser (das Bittermandelöl gebraucht entgegen der gewöhnlichen Annahme mehr als 30 Th. Wasser zu seiner Lösung), dreimal soviel zehnfach verdünnte Cyanwasserstoffsäure, als die Rechnung verlangt und einen kleinen Ueberschuss käuflicher Salzsäure (ungefähr 30 p.C.). Der Ballon wird mit einem umgekehrten Kühler verbunden und im Sandbade 30 Stunden lang erhitzt, so dass der Inhalt immer schwach siedet. Dann wird in einer Porcellanschale über freiem Feuer, zuletzt im Wasserbade zur Trockne verdampft, bis der Geruch nach Salzsäure verschwun-

atomigkeit der Säure darzuthun, suchten wir an Stelle des alkoholischen Wasserstoffs irgend ein Radical zu substituiren und wendeten dabei die Methode von Wislicenus, Einwirkung des Acetylchlorürs auf die Säure oder einen Aether derselben, an.

Es wurden 25 Grm. vollständig trockne Säure mit einem Ueberschuss an Chloracetyl zusammengebracht. Die Reaction beginnt schon in der Kälte und ist sehr heftig, trotzdem erhitzt sich das Gemenge aber nicht, was wohl in dem Entweichen grosser Mengen von Chlorwasserstoffgas seinen Grund hat. Wenn die Gasentwickelung langsam wird, schmilzt man den Ballon zu und erhitzt während 24 Stunden im Wasserbad unter zeitweiligen Oeffnen des Ballons. Nach beendigter Gasentwickelung wird der Inhalt des Ballons mit Alkohol gemischt, um das überschüssige Chloracetyl zu zersetzen und im Wasserbad verdampft bis zum Verschwinden des Geruchs nach Chlorwasserstoff und Essigäther. Die syrupartige bräunliche Masse begann unter der Luftpumpe nach 7 Tagen zu krystallisiren und war nach 3 weiteren Tagen vollständig erstarrt; sie liefert durch Pressen und Umkrystallisiren aus Aether Krystalle von folgender Zusammensetzung:

	I.	II.	Ber.
C	65,47	64,48	64,86
H	6,41	6,26	6,30

Diese Zahlen entsprechen der Formel $\left.\begin{matrix}C_8H_6O\\C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2$ (Acetoformobenzoëäthyläther) und nicht der Formel $\left.\begin{matrix}C_8H_6O\\C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O_2$ (Acetoformobenzoësäure), welche wir erwarteten. Die Säure ist also gleich ätherificirt worden und ist demnach zweiatomig.

Der Aether bildet völlig weisse strahlig gruppirte feine Nadeln und riecht schwach honigartig; er ist unlöslich in Wasser, sehr löslich in Aether und Alkohol und schmilzt bei 73,5—74°. Nach dem Schmelzen bleibt er selbst noch bei 10° lange Zeit flüssig. 25 Grm. Formobenzoësäure gaben nur 5 Grm. des Aethers.

[illegible]

[illegible]

[illegible]

rat des primären Benzylamins ist. Aus diesem scheidet überschüssiges Kali das freie Alkaloid in Form einer oben aufschwimmenden Schicht ab. Um deren Trennung zu erleichtern, fügt man Aether zu, hebt die ätherische Lösung ab und entfernt durch Destillation im Wasserbad den Aether. Der etwas gelblich gefärbte Rückstand wird einige Tage lang mit geschmolzenem Kali in Berührung gelassen, dann abgegossen, destillirt und das gegen 182° Uebergehende gesammelt. Man erhält dann farbloses primäres Benzylamin, welches aber noch nicht ganz rein ist, denn wenn es mit Wasser gemischt wird, giebt es eine trübe Lösung, wahrscheinlich in Folge der Gegenwart einer kleinen Menge der secundären Base. Durch wiederholte fractionirte Destillation erhält man nur schwierig eine völlig reine Substanz. Man leitet deshalb am besten einen Strom trockener Kohlensäure über das durch Destillationen möglichst gereinigte primäre Benzylamin; es entsteht dabei unter Temperaturerhöhung eine feste Verbindung, aus der durch Waschen mit ganz wasserfreiem Aether die Spur des andern Alkaloids entfernt werden kann, weil dieses keine Kohlensäure absorbirte und flüssig blieb. Das feste Carbonat wird zwischen Papier getrocknet, dann in Salzsäure gelöst und aus der krystallisirten Chlorwasserstoffverbindung die Base nach dem oben angegebenen Verfahren abgeschieden.

Die Base $C_7H_7H_2N$ ist eine farblose, zwischen 182 und 183° (nicht corrig.) siedende Flüssigkeit. Sie scheint im Licht unveränderlich zu sein, mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen, wird durch Kali aus diesen Lösungen wieder abgeschieden, absorbirt Kohlensäure und giebt damit eine krystallisirbare Verbindung wie das Amylamin. Das Benzylamin reagirt stark alkalisch, raucht in Berührung mit Chlorwasserstoffgas und verbindet sich mit Säuren unter starker Wärmeentwickelung zu neutralen Salzen. Die Chlorwasserstoffverbindung C_7H_9NHCl krystallisirt in gestreiften Blättchen und giebt ein in orangefarbenen Blättchen, krysallisirendes Platindoppelsalz.

Alle diese Eigenschaften zeigen die grosse Verschiedenheit der neuen Base von dem Toluidin, welch letzteres bekanntlich nur sehr schwach basische Eigenschaften besitzt.

[redacted] Nach dem Ve
[redacted] verdampft. der Rückstand
[redacted] gesammelt und durch Aether die Basen
[redacted] gleichfalls verdu
[redacted] mit 2 Mol. Benzylchl
[redacted] in verschlossener Röhr
[redacted] Nach dem Verdu
[redacted] wodurch sich ein t
[redacted] der mit kaltem Alk
[redacted] mehrmaligem Umkrystallisiren aus
[redacted] die Formel ergab: $N\begin{cases}(C_7]\\(C_7]\\(C_7]\end{cases}$
[redacted] bedeutet Kresyl, (C_7H_7)
[redacted]

[redacted] krystallisirt in sehr feinen Na
[redacted] und ist unlöslich in Wasser, w
[redacted] löslicher in siedendem Alkohol.
[redacted] Man erhält die Chlorwasserstof
[redacted] Base, wenn man dieselbe mit
[redacted] Chlorwasserstoff behandelt un
[redacted] Das Salz ist sehr löslich in Alk

toluidin wässeriges Platinchlorid ohne Aether zu, so bildet sich manchmal ein harziges Chloroplatinat, oft aber auch ein rosa- oder chocoladefarbiger Niederschlag, welcher aus theilweise zersetztem Platindoppelsalz besteht. Die Platinverbindung zersetzt sich in Berührung mit Wasser unter Abscheidung der freien Base.

Diess genügt, um zu beweisen, dass das Toluidin isomer mit dem tertiären Benzylamin ist. Letzteres schmilzt bei 93°, krystallisirt in kleinen Blättchen, die sehr verschieden von den Nadeln des Dibenzyltoluidins sind, färbt sich nicht unter dem Einfluss der Luft und des Lichtes und giebt ein durch Wasser nicht zersetzbares Chloroplatinat. Auch erhält man bei Darstellung der Platinverbindung niemals ähnlich gefärbte Niederschläge wie die oben erwähnten.

Vielfache Versuche zur Darstellung des primären Benzylamins gaben wenig befriedigende Resultate. Der grösste Theil des Chlorbenzyls wandelt sich immer in die tertiäre und secundäre Base um. Die Methode von Würtz, d. h. die Umwandlung des Chlorbenzyls in Cyanat und andere Cyanderivate und Behandlung mit Kalilauge gab zwar das primäre Benzylamin, gleichzeitig aber auch die secundäre und tertiäre Base. Ich hoffe später darüber weitere Mittheilungen machen zu können.

Ebenso wie also die Phenole ihren Eigenschaften nach zwischen den Alkoholen und den Säuren stehen, ebenso muss das Anilin und seine Homologen als ein zwischen den eigentlichen Aminen und den Amiden stehender intermediärer Körper betrachtet werden und ich werde später noch deutlicher zeigen, dass, während das Toluidin bei Einwirkung auf andere Alkaloide von unvollständiger Substitution Ammoniak entwickelt und dabei der Wasserstoff durch das Radical Kresyl $(C_7H_7)_a$ ersetzt wird, das Benzylamin dagegen unter denselben Umständen andere Reactionen zeigt.

XCVII.

Notizen.

1) Adamin,

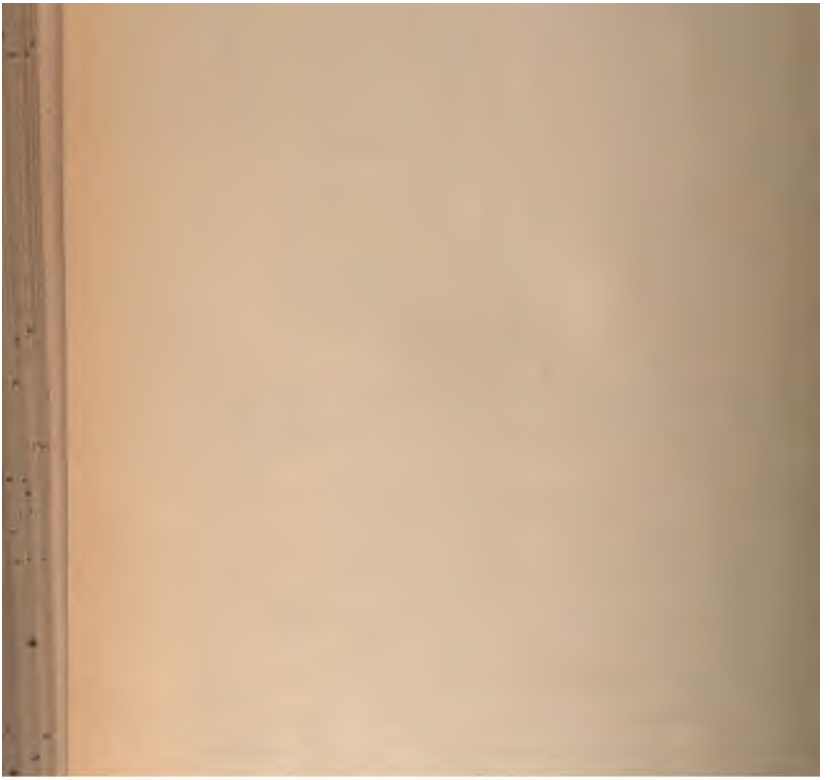
ein wesentlich aus arsensaurem Zinkoxyd bestehendes Mineral aus Chile, beschreibt Friedel (Compt. rend. t. 62, 692). Dasselbe besteht aus honiggelben glänzenden Körnern. Im Kolben werden dieselben unter Wasserabgabe weiss, auf Kohle zerfallen sie in Zinkoxyd und Arsensäure; leicht löslich in verdünnter Salzsäure und Essigsäure. Spec. Gew. 4,338. Zusammensetzung:

		Sauerstoff		auf $AsZn_2HO_5$ Ber.
Arsensäure . .	39,95	13,89	5,00	40,20
Zinkoxyd . . .	54,32	10,73	3,98	56,64
Eisenoxydul . .	1,48	0,33		
Manganoxyd . .	Spur			
Wasser	4,55	4,04	1,45	3,14
	100,30			

Hieran schliesst sich eine genauere krystallographische Untersuchung des Minerals von Des Cloizeaux.

---

2) Ein vorzüglicher Entwickler in der Photographie

ist nach Schnauss (Photogr. Archiv 1866, S. 20) die Bernsteinsäure in Verbindung mit Eisenvitriol. Folgende Mischung wird vorzüglich empfohlen. 4 Maasstheile einer concentrirten Lösung von Eisenvitriol, 4 Maasstheile concentrirte Bernsteinsäurelösung, 16 Maasstheile destillirtes Wasser und 1 Maasstheil Alkohol. Die Entwicklung ist ziemlich so rasch wie bei Anwendung von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak, doch werden die Schwärzen feiner detaillirt, die Lichter bleiben durchsichtig, die Halbschatten sind zarter. Die Entwicklung erfolgt in kürzerer Zeit als mit dem gewöhnlichen essigsauren Eisenammoniak-Entwickler.

Druck von Fischer & Wittig in Leipzig.